# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

*QUATRIÈME SÉRIE.*

1868.

---

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.



---

**QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIII.**

---

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

---

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

---

1868

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

## ESSAIS

SUR LA

## SÉPARATION DE L'ACIDE NIOBIQUE ET DE L'ACIDE TITANIQUE

(ANALYSE DE L'AESCHYNITE);

PAR M. C. MARIGNAC (1).

On sait depuis longtemps que l'acide niobique et l'acide titanique sont associés dans un grand nombre de minéraux, tels que le pyrochlore, l'euxénite, l'aeschynite, la polycrase, etc. J'ai constaté moi-même que cette association était beaucoup plus fréquente qu'on ne le supposait, puisque je n'ai trouvé aucune variété de columbite qui ne renfermât quelques traces d'acide titanique. Malheureusement, on ne connaît encore aucune méthode qui permette de séparer complétement ces deux acides ou de déterminer leurs proportions relatives lorsqu'ils sont mélangés. J'ai souvent eu, en effet, l'occasion de constater que l'on n'obtient aucun bon résultat par la méthode généralement employée pour cette séparation, qui consiste à fondre ces acides avec du bisulfate de potasse et à traiter le produit par l'eau froide, suivant H. Rose, ou par l'eau chaude, suivant M. Hermann. Dans ce dernier cas, l'action est plus

(1) Extrait des *Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle.* (Août 1867.)

prompte, mais le résultat est le même. L'acide niobique devrait rester sans se dissoudre et l'acide titanique entrer en dissolution. En fait, tout ce qu'on peut dire, c'est que la partie insoluble est plus riche en acide niobique que la partie dissoute, mais le résultat obtenu n'indique pas à 20 ou 30 pour 100 près la proportion relative des deux acides.

M. Hermann s'est aussi servi, dans presque tous ses travaux, d'une autre méthode de séparation, fondée sur la solubilité du niobate de soude et l'insolubilité du titanate de la même base. Je donnerai plus loin le détail d'expériences qui prouvent que cette méthode ne donne pas des résultats plus approchés de la vérité que la précédente.

J'ai indiqué, dans un de mes Mémoires sur les combinaisons du niobium (1), une nouvelle méthode de séparation fondée sur la différence de solubilité du fluoxyniobate et du fluotitanate de potasse. Cette méthode est particulièrement convenable pour séparer autant que possible les deux acides l'un de l'autre et obtenir chacun d'eux à l'état de pureté; c'est encore la seule que je connaisse pour effectuer réellement cette séparation, avec celle qui serait fondée sur la différence de volatilité des chlorures de niobium et de titane. J'ai montré d'ailleurs qu'elle peut servir à déterminer approximativement leurs proportions relatives lorsqu'ils sont mélangés; mais elle est d'une application très-longue et presque impossible lorsque l'on doit opérer sur une faible proportion de matière.

La recherche d'un procédé plus commode de séparation ou d'analyse présentait pour moi un intérêt particulier. En effet, j'ai soutenu que c'était à l'imperfection des mé-

---

(1) Voyez *Archives*, janvier 1866, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 73.

thodes usitées pour la séparation de ces deux acides qu'était due la supposition de l'existence de nouveaux acides métalliques distincts de l'acide niobique, et en particulier celle de l'existence de l'acide ilménique de M. Hermann. Ce savant ayant publié un nouveau Mémoire sur cet acide et quelques-unes de ses combinaisons (1), et signalant surtout l'Aeschynite comme renfermant presque exclusivement l'acide ilménique avec très-peu d'acide niobique, j'ai voulu, avant que de procéder à une nouvelle analyse de ce minéral, soumettre à un examen approfondi les méthodes de séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique, et je crois utile d'en faire connaître les résultats, lors même que la plupart de mes essais n'ont servi qu'à bien établir l'imperfection de ces méthodes.

Il ne manque pas de réactions caractéristiques dans lesquelles l'acide niobique et l'acide titanique se comportent d'une manière absolument opposée lorsqu'ils sont purs l'un et l'autre. Ces réactions sont généralement fondées sur ce fait que l'acide niobique a une plus grande tendance à se combiner avec les bases, tandis qu'au contraire ses combinaisons avec les acides sont moins stables que celles de l'acide titanique, ce qui est d'ailleurs une conséquence naturelle de la différence de constitution de ces deux acides. Mais dès qu'ils sont mélangés, ils s'entraînent réciproquement et ne présentent plus les mêmes caractères que lorsqu'ils sont isolés.

Ainsi, l'on parvient facilement à dissoudre ces acides à l'état hydraté dans l'acide sulfurique concentré. Si l'on ajoute de l'eau à ces dissolutions et qu'on les porte à l'ébullition, on voit que la dissolution titanique ne se trouble que lorsque l'acide sulfurique est étendu de cinq à six fois son poids d'eau, tandis que la dissolution niobi-

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 279.

que se précipite avant que l'on y ait ajouté un poids d'eau égal à celui de l'acide sulfurique. Mais, si l'on fait dissoudre dans cette dissolution niobique une quantité d'acide titanique hydraté à peu près égale à celle de l'acide niobique, on voit qu'après cette addition elle ne se trouble plus par l'ébullition que lorsqu'on l'étend de cinq à six parties d'eau. Ainsi le mélange des deux acides se comporte comme l'acide titanique seul, et le précipité qui se forme par l'ébullition renferme les deux acides mélangés.

La séparation ne réussit pas mieux en présence d'acide beaucoup plus étendu, mais à une température peu élevée.

Si l'on fond l'acide titanique avec du carbonate de potasse, le produit, délayé d'abord dans l'eau, puis traité par de l'acide sulfurique très-étendu, forme bientôt une dissolution parfaitement limpide, surtout à une température de 40 ou 50 degrés, et qui conserve parfaitement cette limpidité, au moins pendant quelques jours.

L'acide niobique, fondu de même avec le carbonate de potasse, se redissout complétement dans l'eau. Si l'on y ajoute de l'acide sulfurique très-étendu et qu'on laisse digérer à cette température de 40 ou 50 degrés, l'acide niobique sera bientôt précipité d'une manière absolue.

Mais si l'on traite de même un mélange d'acide niobique et d'acide titanique, on obtient des résultats très-variables suivant leurs proportions relatives. Ainsi, un mélange renfermant 64 pour 100 d'acide niobique a donné un résidu insoluble de 86 pour 100. Un mélange contenant 60 pour 100 d'acide niobique a laissé 46 pour 100 d'acide insoluble (1). Enfin, un mélange renfermant 30 pour 100 d'acide niobique est demeuré parfaitement limpide; la liqueur ne s'est troublée que lorsque

(1) Ces chiffres n'ont rien d'absolu, les expériences n'ayant pas été faites dans des conditions identiques au point de vue des proportions d'eau et d'acide sulfurique.

la température a été portée très-près de 100 degrés, comme l'eût fait une dissolution d'acide titanique seul.

J'ai varié ces essais à l'infini, en essayant l'influence qu'exercerait la présence des sulfates alcalins, sans obtenir aucun résultat plus satisfaisant.

La fusion avec les alcalis ne donne pas de meilleurs résultats. Après avoir fondu l'acide titanique avec le carbonate de potasse (1 d'acide pour 10 de bicarbonate cristallisé), si l'on traite le produit par l'eau bouillante, la plus grande partie de l'acide demeure à l'état de titanate acide insoluble, 1 pour 100 d'acide environ entre en dissolution. L'acide niobique traité de même donne un produit complétement soluble dans l'eau, si la calcination a été maintenue assez longtemps et à un degré assez élevé. Mais si l'on traite ainsi un mélange renfermant 20 pour 100 d'acide titanique, la plus grande partie de celui-ci se redissout avec l'acide niobique, le poids du résidu insoluble est seulement de 6 pour 100, et encore retient-il une proportion notable d'acide niobique.

Mêmes résultats par fusion avec le carbonate de soude (1 d'acide pour 5 de carbonate) et traitement du produit par l'eau bouillante. Lorsque les deux acides sont mélangés et que l'un d'eux entre dans le mélange pour une proportion approchant de 80 pour 100, il entraîne avec lui la presque totalité de l'autre. Pour un mélange renfermant 45 pour 100 d'acide titanique, le poids de l'acide contenu dans la partie insoluble correspond assez exactement à celui de cet acide, tandis qu'il entre en dissolution une proportion d'acide à peu près égale au poids de l'acide niobique. Mais j'ai pu constater que l'acide demeuré insoluble renferme au moins 25 pour 100 d'acide niobique, tandis que celui qui est entré en dissolution contient au moins 25 pour 100 d'acide titanique (1).

(1) On ne sera pas surpris, d'après cela, que M. Hermann retire, par un

Il résulte évidemment de là que cette méthode, pas plus que les précédentes, ne peut servir à séparer l'un de l'autre ces deux acides métalliques. Cependant, à défaut d'une méthode d'analyse exacte, on peut utiliser cette réaction pour déterminer, au moins d'une manière approximative, les proportions relatives des deux acides. En effet, s'il ne se produit aucune séparation de ces acides, il n'en est pas moins vrai que la proportion du résidu insoluble dans l'eau, après la fusion avec le carbonate de soude, croît avec la quantité d'acide titanique, et qu'inversement le poids de l'acide qui entre en dissolution augmente progressivement avec la proportion d'acide niobique contenue dans le mélange. Il est vrai que la loi de leurs variations n'est point régulière, et que de plus elle dépend beaucoup des conditions dans lesquelles se fait l'expérience. Mais si l'on opère toujours dans des conditions identiques, on devra toujours retomber sur les mêmes résultats, en sorte qu'il est possible, par une série d'expériences préparatoires, de construire une table empirique qui fera connaître les proportions d'acide niobique et d'acide titanique contenues dans chaque mélange, suivant les proportions de résidu insoluble et d'acide soluble qu'il fournira par sa fusion avec le carbonate de soude.

Les très-nombreux essais que j'ai faits pour construire cette table m'ont prouvé qu'il était impossible d'arriver ainsi à des résultats bien constants. Des différences insaisissables, probablement dans la durée ou l'intensité de la calcination, ou dans quelque autre condition de l'expérience, entraînent des variations notables dans les résultats; mais cependant, à défaut d'une meilleure méthode, celle-là peut encore donner des indications utiles. Au reste, pour qu'on puisse en juger, je transcrirai ici tous les résul-

---

procédé analogue (fusion avec la soude caustique), des minéraux qui renferment un mélange d'acide niobique et d'acide titanique, un acide qui ne présente pas les propriétés de l'acide niobique pur.

tats de ces essais, sans excepter ceux qui s'écartent assez de la moyenne pour qu'on puisse y soupçonner quelque erreur accidentelle.

Voici le mode d'opérer que j'ai suivi dans tous ces essais : Un poids déterminé (j'ai opéré en général sur près de $0^{gr},5$) du mélange d'acide niobique et d'acide titanique, est fondu dans un creuset de platine avec 5 parties de carbonate de soude. La calcination doit être conduite d'abord modérément, pour éviter autant que possible les projections, qui d'ailleurs n'entraînent aucune perte grave, le creuset étant muni de son couvercle. Dès que la fusion est complète, je chauffe aussi fortement que possible au moyen d'un bec de gaz alimenté d'air par un soufflet, et je maintiens cette fusion pendant trois minutes. Je traite ensuite le creuset et son couvercle par l'eau bouillante, de manière à détacher toute la matière et à la faire tomber dans un ballon où je l'étends d'eau jusqu'à un trait marqué d'avance et correspondant à 1000 parties d'eau pour une partie d'acide analysé. Je porte le tout à l'ébullition et l'y maintiens dix minutes, puis je laisse le liquide se reposer, et je le filtre seulement après vingt-quatre heures, ou même après deux jours s'il ne paraît pas parfaitement éclairci. On ne gagne rien, en effet, à le filtrer trop tôt, car alors il se trouble de nouveau pendant la filtration. Au reste, cela peut arriver même après le second jour, mais alors le précipité qui continue à s'y former est si faible, que je n'en ai pas tenu compte.

Le résidu insoluble demeuré sur le filtre se lave assez facilement, il suffit de peu d'heures de lavage pour qu'il ne cède plus à l'eau que des traces de soude sans acide métallique. Il est inutile d'aller plus loin. Ce résidu est séché, calciné et pesé.

La liqueur filtrée est acidulée par l'acide sulfurique, mais en ayant soin de n'en point mettre un excès, et soumise à l'ébullition qui en précipite l'acide métallique.

On peut s'assurer par l'addition d'ammoniaque qu'il n'en reste point en dissolution, ou précipiter par là quelques traces d'acide titanique qui auraient échappé; mais il ne faut pas ajouter l'ammoniaque avant d'avoir séparé la plus grande partie de l'acide métallique, car l'acide niobique précipité par l'ammoniaque dans une dissolution contenant des alcalis fixes en retient toujours une petite quantité.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus dans ces essais. J'y indique les proportions relatives d'acide titanique et d'acide niobique contenus dans chaque mélange, le poids du résidu insoluble et celui de l'acide demeuré en dissolution. Une cinquième colonne fait connaître la proportion d'acide métallique contenue dans 100 parties du résidu insoluble. La composition de ce résidu n'a pas été déterminée directement, mais calculée d'après son poids et celui de l'acide métallique demeuré en dissolution, il en résulte que toutes les erreurs accidentelles portent sur ce résultat, entaché d'ailleurs de la cause d'erreur due à ce que le lavage de ce résidu n'a jamais été poussé jusqu'à son terme. Cette composition ne peut donc être considérée que comme approximative.

| MÉLANGE ANALYSÉ. | | RÉSIDU insoluble. | ACIDE dissous. | ACIDE pour 100 du résidu. |
|---|---|---|---|---|
| $TiO^2$. | $Nb^2O^5$. | | | |
| 0 | 100 | 1,48 | 98,80 | " |
| 10,04 | 89,96 | 3,48 | 97,54 | " |
| 21,38 | 78,62 | 12,02 | 90,63 | 77,96 |
| 22,61 | 77,39 | 10,91 | 90,84 | 83,93 |
| 29,94 | 70,06 | 20,58 | 82,53 | 84,85 |
| 33,72 | 66,28 | 29,33 | 76,21 | 81,10 |
| 38,94 | 61,06 | 37,32 | 68,35 | 84,78 |
| 43,40 | 56,60 | 52,60 | 55,20 | 85,17 |
| 44,17 | 55,83 | 50,45 | 57,17 | 84,89 |
| 46,82 | 53,18 | 60,17 | 48,30 | 85,92 |
| 47,79 | 52,21 | 68,18 | 41,76 | 85,40 |
| 50,45 | 49,55 | " | 36,20 | " |
| 54,05 | 45,95 | 85,42 | 26,11 | 86,49 |
| 63,71 | 36,29 | 103,30 | 9,89 | 87,22 |
| 64,19 | 35,81 | 105,33 | 9,33 | 86,08 |
| 64,21 | 35,79 | 100,96 | 11,22 | 87,93 |
| 69,19 | 30,81 | 110,41 | 4,34 | 86,64 |
| 72,92 | 27,08 | 108,10 | 6,61 | 86,39 |
| 78,92 | 21,08 | 111,13 | 1,79 | 88,37 |
| 81,14 | 18,86 | 113,14 | 2,29 | 86,36 |
| 86,96 | 13,04 | 112,82 | 1,49 | 87,31 |
| 100,00 | 0 | 114,81 | 0,95 | 86,27 |

On voit que la composition du résidu insoluble varie avec celle du mélange soumis à l'analyse. Les nombres précédents permettent même de conclure que ce résidu est formé d'un mélange de titanate acide de soude $Na^2O$, $5TiO^2$ et de niobate acide $Na^2O$, $Nb^2O^5$. Ces sels auraient en effet les compositions suivantes :

| | | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Titanate.......... | $Na^2O$ | 62 | 13,28 |
| | $5TiO^2$ | 405 | 86,72 |
| | | 467 | 100,00 |
| Niobate.......... | $Na^2O$ | 62 | 18,79 |
| | $Nb^2O^5$ | 268 | 81,21 |
| | | 330 | 100,00 |

Pour appliquer les résultats précédents à l'analyse d'un mélange indéterminé d'acide titanique et d'acide niobique, il faudra le traiter par fusion avec le carbonate de soude en suivant exactement la même marche que celle que j'ai indiquée pour ces essais, et comparer aux nombres contenus dans ce tableau, soit le poids du résidu insoluble, soit celui de l'acide demeuré en dissolution. On peut même se borner à ce dernier, attendu que le poids du résidu insoluble est soumis à une chance de variation accidentelle de plus, suivant qu'il a été soumis à des lavages plus ou moins prolongés.

Pour faciliter cette comparaison, j'ai fait un tracé graphique, dans lequel j'ai relevé tous les points correspondant aux essais précédents, et indiquant la proportion de l'acide demeuré en dissolution pour chaque proportion d'acide niobique. Puis j'ai tracé la courbe moyenne qui se rapprochait le plus de tous ces points. Enfin j'ai relevé sur cette courbe les proportions d'acide niobique correspondant aux divers poids du résidu insoluble. J'ai obtenu ainsi le tableau suivant :

| Poids de l'acide dissous pour 100 parties du mélange analysé. | Poids de l'acide niobique pour 100 parties du mélange. |
|---|---|
| 98,8 | 100 |
| 97,5 | 90,0 |
| 95 | 84,0 |
| 90 | 76,9 |
| 85 | 72,3 |
| 80 | 68,4 |
| 75 | 65,1 |
| 70 | 62,3 |
| 65 | 59,8 |
| 60 | 57,5 |
| 55 | 55,5 |
| 50 | 53,8 |
| 45 | 52,3 |

| Poids de l'acide dissous pour 100 parties du mélange analysé. | Poids de l'acide niobique pour 100 parties du mélange. |
|---|---|
| 40 | 50,9 |
| 35 | 49,5 |
| 30 | 47,8 |
| 25 | 45,9 |
| 20 | 43,4 |
| 15 | 40,4 |
| 10 | 36,3 |
| 5 | 30,0 |
| 2,5 | 21,5 |
| 0,7 | 0 |

Je crois que toutes les fois que l'on essayera par cette méthode un mélange d'acide titanique et d'acide niobique dans lequel ce dernier entrera pour une proportion comprise entre 30 et 75 pour 100, l'erreur commise sur sa détermination atteindra rarement 5 pour 100. En dehors de ces limites, j'aurais fort peu de confiance dans les résultats obtenus, car lorsqu'un des acides domine de beaucoup dans le mélange, celui-ci se comporte presque comme s'il ne renfermait que l'acide dominant. Il faudrait au moins, dans un pareil cas, contrôler le résultat d'une première opération, en soumettant au même traitement, soit le résidu insoluble, soit l'acide demeuré dissous dans lesquels se serait concentré celui des deux acides qui entre pour la plus faible proportion dans le mélange, et dont l'existence pourrait être considérée comme douteuse.

J'ai trouvé plus tard une autre méthode qui permet de déterminer avec une plus grande approximation les proportions relatives de ces deux acides métalliques. Elle repose, avec quelques modifications, sur le même principe que celle qui a été proposée par M. Pisani pour l'analyse d'un mélange de zircone et d'acide titanique, savoir la réduction de ce dernier à l'état de sesquioxyde de titane et

la détermination de celui-ci au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse. Toutefois, comme l'acide niobique est lui-même susceptible d'éprouver une réduction partielle, cette méthode ne peut donner des résultats absolument exacts; elle n'en fournit même d'assez approchés qu'à l'aide de certaines précautions indispensables.

Lorsqu'un mélange d'acide titanique et d'acide niobique est dissous, soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'acide sulfurique, le zinc métallique, introduit dans cette dissolution, réduit d'abord l'acide titanique, puis l'acide niobique, comme le montre la couleur de la dissolution, d'abord d'un rose violacé, passant plus tard au bleu. Mais il me paraît impossible dans ce cas de saisir le moment où le premier est seul réduit, il est même probable qu'il ne l'est pas complétement avant qu'une portion notable de l'acide niobique soit aussi réduite. Je n'ai pas mieux réussi à obtenir la réduction de l'acide titanique seul, en opérant dans des dissolutions de plus en plus étendues d'eau.

On obtient au contraire assez facilement ce dernier résultat lorsqu'on opère sur ces acides métalliques préalablement fondus avec du fluorure de potassium, puis redissous par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. La présence des fluorures ne paraît nullement s'opposer à la réduction de l'acide titanique, seulement la dissolution réduite prend une couleur vert clair; elle empêche au contraire complétement la réduction de l'acide niobique si la liqueur est suffisamment étendue d'eau. Cette méthode a d'ailleurs l'avantage de présenter le moyen le plus facile et le plus sûr d'obtenir les acides métalliques à l'état de dissolution parfaitement limpide. En effet, l'attaque des acides métalliques par le fluorure de potassium a lieu avec la plus grande facilité; elle ne donne lieu à aucune projection, à aucun dégagement de gaz; même lorsque les acides sont à l'état de fragments fortement agglomérés, ils dispa-

raissent presque instantanément en se fondant dans le fluorure de potassium, enfin le produit ainsi obtenu se redissout avec la plus grande facilité dans l'eau contenant de l'acide chlorhydrique.

Mais il est essentiel, pour le succès de cette analyse, d'employer des proportions convenables d'eau et d'acide chlorhydrique. En effet, dans une dissolution trop étendue la réduction de l'acide titanique serait incomplète, tandis qu'un acide trop concentré déterminerait une réduction partielle de l'acide niobique. Au reste, si ce dernier cas se présentait, on en serait bientôt averti, car une très-faible quantité de cet acide, en se réduisant, suffit pour donner au liquide une teinte brune très-prononcée.

Voici, après de nombreux essais, la marche que je crois pouvoir recommander. J'ai opéré dans tous les cas sur $0^{gr},5$ d'acide métallique. Je fais fondre cet acide avec $1^{gr},5$ de fluorhydrate de fluorure de potassium. Il faut chauffer d'abord très-modérément pour éviter les projections pendant la fusion de ce sel, qui perd son acide fluorhydrique et est ramené à l'état de fluorure de potassium; d'ailleurs on pourrait l'amener à cet état avant d'y ajouter l'acide métallique. Une fois cette première fusion passée (on pourrait presque l'appeler fusion aqueuse), on chauffe rapidement et fortement. En moins d'une minute la fusion est complète, et l'acide métallique est complétement dissous. Il vaut mieux ne pas prolonger cette fusion, à cause de la tendance du fluorure de potassium fondu à grimper le long des parois du creuset; il est bon, pour la même raison, de faire cette fusion dans un creuset de platine un peu profond. Le produit refroidi est dissous en le faisant digérer à chaud dans le creuset avec de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à employer en tout 250 centimètres cubes d'acide d'une densité de 1,015 (soit environ 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur concentré et 230 centimètres cubes d'eau). Cette dissolution est re-

cueillie dans un ballon, et lorsqu'elle est complétement refroidie, on y ajoute un barreau cylindrique de zinc distillé, assez long pour que son extrémité se trouve dans le col du ballon et puisse être facilement saisie. On ferme le ballon avec un bouchon traversé par un tube de verre recourbé, par lequel on laisse dégager l'hydrogène sous l'eau, et on laisse la réduction s'opérer à la température ordinaire.

Au bout de vingt-quatre heures, la réduction est terminée et l'on n'ouvre le ballon que pour enlever le barreau de zinc et procéder immédiatement à la détermination du sesquioxyde de titane, au moyen de la dissolution titrée du permanganate de potasse. Je me suis servi pour cela d'une dissolution renfermant $3^{gr},95$ de permanganate par litre. Chaque centimètre cube correspond à 0,001 d'oxygène et à 0,010125 d'acide titanique.

A défaut de cylindres de zinc, on peut très-bien employer des fragments de ce métal, et procéder au titrage sans les retirer de la liqueur. En effet, après qu'ils ont séjourné vingt-quatre heures dans la dissolution, celle-ci est devenue si peu acide, que la réduction due à la présence du métal est insensible pendant le temps si court que dure l'opération du titrage. Il faut seulement éviter l'emploi d'un métal trop divisé, qui donnerait lieu à une réaction trop vive et pourrait amener une réduction de l'acide niobique. Il ne faut jamais que la température s'élève d'une manière sensible.

Cette méthode, avec laquelle j'ai fait de nombreux essais, m'a donné, dans la plupart des cas, des résultats très-exacts. Mais je ne puis pas cependant la donner comme parfaitement sûre; dans un petit nombre d'essais, en effet, il y a eu ou réduction partielle d'une petite quantité d'acide niobique, ou réduction incomplète de l'acide titanique.

L'erreur dans le premier sens ne pourrait pas être grave

sans que l'on en fût averti par la coloration brune de la dissolution. Mais on n'a aucun signe pour reconnaître si la réduction de l'acide titanique a été complète.

On jugera, du reste, du degré de confiance que l'on peut attribuer à cette méthode par le tableau suivant contenant tous les essais que j'en ai faits, en n'en exceptant que ceux où la coloration brune était manifeste.

| MÉLANGE | | ACIDE TITANIQUE |
|---|---|---|
| d'acide niobique. | d'acide titanique. | trouvé. |
| 0,400 | 0 | 0 |
| 0,507 | 0 | 0,004 |
| 0,490 | 0 | 0,005 |
| 0,510 | 0 | 0,009 |
| 0,469 | 0,074 | 0,082 |
| 0,397 | 0,116 | 0,117 |
| 0,507 | 0,132 | 0,130 |
| 0,372 | 0,237 | 0,236 |
| 0,149 | 0,299 | 0,277 |
| 0,152 | 0,418 | 0,403 |
| 0 | 0,591 | 0,585 |
| 0 | 0,506 | 0,495 |
| 0 | 0,500 | 0,493 |

On sait presque toujours si l'acide soumis à l'analyse renferme un grand excès de l'un ou de l'autre des deux acides métalliques. Dans ce cas, il me paraîtrait convenable d'employer un acide chlorhydrique de 1,01 de densité lorsqu'il s'agit de constater la présence d'une petite quantité d'acide titanique dans l'acide niobique, et de recourir au contraire à un acide de 1,02 de densité lorsqu'on a à rechercher la présence d'une faible proportion d'acide niobique dans l'acide titanique.

Je n'ai obtenu aucun résultat satisfaisant de tous les essais que j'ai faits pour tranformer cette méthode de dosage

en une méthode propre à séparer l'un de l'autre les deux acides métalliques.

A l'occasion de ces expériences, j'ai fait quelques essais relatifs à la composition des oxydes du niobium résultant de sa réduction par le zinc. L'acide niobique étant dissous par l'acide chlorhydrique peut être réduit par le zinc à l'état d'oxyde bleu ou brun. On obtient le premier lorsque la dissolution renferme aussi peu que possible d'acide chlorhydrique en excès (1). Dans une liqueur fort acide il se produit toujours l'oxyde brun ; il en est de même dans tous les cas en présence d'acide fluorhydrique.

Je n'ai pas réussi à déterminer la composition de l'oxyde bleu; en effet, la coloration bleue qui se produit en premier lieu prend peu à peu une teinte sombre qui indique le passage à l'état d'oxyde brun, et à ce moment la réduction est probablement encore très-incomplète, car la liqueur ne décolore qu'une très-petite quantité de permanganate de potasse.

Pour déterminer la composition de l'oxyde brun, j'ai opéré sur le fluoxyniobate de potasse en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et du zinc métallique.

0,992 de fluoxyniobate, correspondant à 0,470 d'acide niobique renfermant 0,1403 d'oxygène, ont été soumis à l'ébullition avec 5 grammes de zinc et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout le zinc eût disparu. Le volume de permanganate de potasse décoloré par cette liqueur a correspondu à 0,046 d'oxygène, soit 32,8 pour 100 de l'oxygène de l'acide niobique.

On a fait un second essai en doublant la quantité de zinc : 1,040 de fluoxyniobate, correspondant à 0,4924 d'acide niobique contenant 0,1470 d'oxygène, bouillis avec

(1) Voyez *Archives*, t. XXIII, p. 178, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 15.

10 grammes de zinc ont décoloré un volume de permanganate correspondant à 0,050 d'oxygène, soit 34,0 pour 100 de l'oxygène de l'acide niobique.

Il paraît d'après cela que l'acide niobique se réduit en oxyde brun en perdant le tiers de son oxygène. Cet oxyde brun serait donc un oxyde intermédiaire de composition assez compliquée, $Nb^3 O^5$.

## *Analyse de l'Aeschynite.*

MM. Plantamour et Delafontaine ayant eu la bonté de me donner quelques cristaux de ce rare minéral, j'ai pu en faire plusieurs analyses, et obtenir ainsi une suffisante quantité des acides métalliques qu'il contient pour en étudier la nature.

Ces cristaux ont été d'abord réduits en petits fragments, et par un triage très-minutieux à la loupe, j'en ai écarté toutes les parcelles provenant de la surface et présentant quelques traces de gangue. La matière pure a été réduite en poudre fine. Sa couleur est d'un gris brunâtre; sa densité de 5,23.

Séchée à 100 degrés, elle perd 0,9 pour 100 de son poids environ à la température du rouge sombre, en prenant une teinte plus claire. Si on la chauffe alors au rouge vif, elle présente un phénomène d'ignition très-marqué, en subissant une nouvelle perte de poids. Elle offre après cela une couleur de rouille. La quantité d'eau totale chassée par cette forte calcination a varié de 1,05 à 1,10 pour 100.

J'ai fait une première analyse de ce minéral en suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire par la fusion avec le bisulfate de potasse. Mais il m'a paru que cette méthode, très-convenable pour l'analyse des minéraux qui ne renferment que les acides du niobium et du tantale, est fort incommode pour ceux qui contiennent en outre de l'acide titanique. En effet, dans ce cas, lorsqu'on traite par l'eau chaude, une proportion notable des acides métalliques se

redissout, et on les retrouve plus tard avec toutes les bases, ce qui en rend la séparation très-difficile.

J'ai essayé en conséquence d'employer, pour attaquer ce minéral, une autre méthode qui m'a donné des résultats très-satisfaisants. Elle consiste à le fondre avec deux fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium; cette attaque se fait avec la plus grande facilité; elle est terminée en quelques minutes, et est complète lors même que le minéral n'a point été réduit en poudre très-fine. La matière refroidie est traitée par l'ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide fluorhydrique, qui dissout tous les acides métalliques à l'état de fluosels de potassium et laisse les bases à l'état de fluorures insolubles. On parvient assez promptement par le lavage à enlever à ces derniers tous les fluosels métalliques solubles, mais il faudrait un lavage très-prolongé pour arriver à ce que l'eau n'enlève plus rien; cela tient à la formation d'un fluorure double de fer et de potassium excessivement peu soluble. Il est sinon impossible, au moins superflu, de chercher à le faire passer en totalité dans les eaux de lavage.

Les fluorures terreux insolubles sont décomposés par l'acide sulfurique concentré, l'excès de cet acide est chassé par l'évaporation, le résidu se redissout complétement dans l'eau. La dissolution, suffisamment étendue, est précipitée par l'ammoniaque; la chaux seule reste en dissolution, on la précipite à l'état d'oxalate. Je n'ai point trouvé de magnésie, pas plus que les chimistes qui se sont déjà occupés de l'analyse de l'Aeschynite. Le précipité formé par l'ammoniaque est redissous par l'acide chlorhydrique, la liqueur évaporée presque à sec pour chasser l'excès d'acide, puis étendue d'eau et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Il ne reste en dissolution que quelques traces de fer, que l'on précipite par l'ammoniaque. Les oxalates terreux sont calcinés et pesés.

Pour analyser ce mélange de terres, je l'ai fondu avec du bisulfate de potasse, redissous dans l'eau bouillante, puis j'y ai ajouté du sulfate de potasse, de manière à en saturer la liqueur, le précipité a été lavé avec une dissolution du même sel. L'yttria demeure dissoute, on la précipite par la potasse. Les sulfates doubles sont redissous par l'ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la liqueur évaporée à siccité, le résidu redissous dans l'eau et traité par l'ébullition avec de l'hyposulfite de soude pour précipiter la thorine. Enfin, dans la liqueur filtrée, on précipite les oxydes de cérium, de lanthane et de didyme par l'ébullition avec la potasse caustique.

Quant à ces trois derniers oxydes, après les avoir dosés simultanément dans toutes mes analyses, je me suis borné à traiter en une seule fois tout ce que j'en avais obtenu par l'acide azotique très-étendu, pour déterminer approximativement la proportion d'oxyde de cérium contenue dans ce mélange.

Je reviens à la dissolution des fluosels métalliques. Dans la crainte qu'une certaine quantité de fluorures terreux n'eût été dissoute par la grande quantité d'eau employée à leurs lavages ou par l'excès d'acide fluorhydrique, je l'ai évaporée à siccité. La masse desséchée, et n'exhalant plus l'odeur de l'acide fluorhydrique, a été reprise par l'eau bouillante; il est resté un très-faible résidu, qui n'était guère formé que d'un fluorure double de fer et de potassium excessivement peu soluble. Décomposé par l'acide sulfurique, redissous dans l'eau et précipité par l'acide oxalique, il a donné une trace de terres qui ont été réunies à celles qui avaient été obtenues dans la première opération. L'oxyde de fer a été précipité par l'ammoniaque.

La dissolution des fluosels ne contenant plus d'acide fluorhydrique en excès, on y a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui a précipité une très-petite quantité de

sulfure d'étain. Ce sulfure a été recueilli et converti en oxyde par le grillage.

La liqueur filtrée a été évaporée à siccité avec de l'acide sulfurique, puis on a fait bouillir le résidu avec de l'eau contenant de l'acide sulfureux (pour faciliter la dissolution du fer) jusqu'à élimination complète de cet acide gazeux. La presque totalité des acides métalliques demeure insoluble. La liqueur filtrée, avec les eaux de lavage, a été neutralisée aussi exactement que possible par l'addition d'ammoniaque, sans cependant y déterminer un précipité permanent, puis on y a ajouté de l'hyposulfite de soude, qui sépare une très-petite quantité d'acide métallique demeurée en dissolution. Enfin, on a fait passer dans la liqueur un courant de chlore et l'on a précipité par l'ammoniaque quelques traces d'oxyde de fer.

J'ai obtenu pour résultat moyen de quatre analyses, bien concordantes entre elles, les nombres suivants, que je rapproche de ceux indiqués par M. Hermann dans sa dernière analyse (1).

| | | Hermann. |
|---|---|---|
| Acides métalliques | 51,45 | 47,35 |
| Acide stannique | 0,18 | » |
| Thorine | 15,75 | 22,91 |
| Protoxyde de cérium | 18,49 | 15,96 |
| Oxydes de lanthane et de didyme | 5,60 | |
| Yttria | 1,12 | 5,30 |
| Oxyde ferreux | 3,17 | 6,00 |
| Chaux | 2,75 | 1,50 |
| Perte par calcination | 1,07 | 1,70 |
| | 99,58 | 100,72 |

La différence la plus importante, sinon la plus apparente, entre ces résultats, est relative à la proportion des acides métalliques. Dans mes quatre analyses, j'ai trouvé 51,15

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 289.

à 52,75. Je crois que par la fusion du minéral avec le fluorure de potassium ces acides sont beaucoup mieux séparés des bases que par l'attaque au bisulfate de potasse.

On remarquera une différence, encore plus forte en apparence, dans les proportions relatives de la thorine et des oxydes du cérium. Mais la méthode de séparation de ces oxydes par l'hyposulfite de soude ne permet pas d'obtenir la totalité de la thorine; une portion de cette terre demeure en dissolution avec les oxydes du cérium, et il faudrait, suivant M Hermann, pour l'évaluer, faire une analyse comparative dans les mêmes conditions sur un mélange artificiel de thorine et des oxydes du cérium, composé à peu près dans les mêmes proportions. Je n'ai pas essayé de faire cette correction, la détermination de ces bases n'ayant pour moi qu'un intérêt fort secondaire (1).

J'arrive maintenant aux essais auxquels j'ai soumis les acides métalliques obtenus par ces analyses.

J'en ai d'abord déterminé la densité, que j'ai trouvée de 4,265. Ce nombre, précisément intermédiaire entre les densités de l'acide niobique et de l'acide titanique, m'a confirmé dans mon opinion que c'était bien un mélange de ces deux acides. J'ai cherché à en déterminer les proportions relatives par les deux méthodes que j'ai indiquées au commencement de ce Mémoire.

$1^{gr},023$ ont été fondus avec 5 grammes de carbonate de soude. Le produit a été soumis à l'ébullition avec 1 litre d'eau; la liqueur filtrée, précipitée par l'ébullition avec l'acide sulfurique, a donné 0,564 d'acide, soit 55,13 pour 100, ce qui indique 55,6 pour 100 d'acide niobique et 44,4 d'acide titanique dans le mélange.

---

(1) M. Hermann annonce que la quantité de thorine qui demeure en dissolution est d'environ $\frac{1}{1200}$ du poids de la liqueur. Si l'on admet ce chiffre, il y aurait environ 3 pour 100 à ajouter au poids de cette terre et à retrancher à celui de l'oxyde de cérium.

Un second essai semblable sur 1gr,035 d'acide a donné :

| | |
|---|---|
| Sel de soude insoluble.. | 0,514 = 49,66 pour 100 |
| Acide dissous........ | 0,603 = 58,26 pour 100 |

ce qui correspondrait à 56,3 pour 100 d'acide niobique.

Deux autres essais ont été faits par la seconde méthode, en fondant 0,5 d'acide avec 1,5 de fluorhydrate de fluorure de potassium, dissolvant dans 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,015 et titrant par le permanganate de potasse après réduction par le zinc. D'après la quantité de permanganate employée, la proportion d'acide titanique serait de 39,8 et de 41,6 pour 100.

J'ai donc obtenu par ces quatre essais :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide niobique..... | 55,6 | 56,3 | 60,2 | 58,4 |
| Acide titanique..... | 44,4 | 43,7 | 39,8 | 41,6 |

L'accord est encore loin d'être satisfaisant, et je n'oserais prendre la moyenne de ces résultats comme indiquant avec une grande approximation la proportion relative des deux acides. Il semble cependant que ces résultats rendent très-vraisemblable que ces proportions sont exprimées par le rapport $2Nb^2O^5$ : $5TiO^2$ qui exigerait 56,96 d'acide niobique et 43,04 d'acide titanique.

J'ai essayé précédemment (1) de déterminer les proportions relatives d'acide niobique et d'acide titanique contenues dans l'Euxénite, par la cristallisation de leurs fluosels de potasse, et j'ai obtenu pour 100 parties de ces acides :

| | |
|---|---|
| Acide niobique............. | 49,1 |
| Acide titanique............. | 43,7 |
| Perte.................... | 7,2 |
| | 100,0 |

(1) *Archives*, janvier 1866, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 74.

Il est probable que, dans cette séparation, la perte a dû porter surtout sur l'acide dont le fluosel est le plus soluble, c'est-à-dire sur l'acide niobique. Je crois donc pouvoir admettre que les proportions relatives de ces deux acides sont les mêmes dans l'Aeschynite et dans l'Euxénite, et que ces deux minéraux, dont les formes cristallines offrent d'ailleurs une grande analogie, ne diffèrent que par la nature et les proportions relatives des diverses bases qui se remplacent les unes les autres. Ces deux espèces me paraissent pouvoir être représentées par la formule

$$5\,(RO, Ti\,O^2) + 2\,(2\,RO, Nb^2\,O^5).$$

Enfin je rapporterai les essais auxquels j'ai soumis les acides métalliques de l'Aeschynite pour bien constater leur nature.

Un premier essai a été fait sur 1 gramme de ces acides, que j'ai dissous par l'acide fluorhydrique et auquel j'ai ajouté un poids de fluorure de potassium calculé de manière à transformer exactement ces acides en fluotitanate et en fluoxyniobate. Par des concentrations successives et par cristallisation, j'ai partagé le produit en cinq portions, qui ont offert complétement l'apparence des cristaux en lames rhomboïdales de ces deux sels isomorphes. Le premier avait la solubilité $(\frac{1}{80})$ et la composition du fluotitanate, le dernier, la solubilité $(\frac{1}{13})$ et la composition du fluoxyniobate. Les acides retirés de ces cinq sels successifs ont été essayés par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique et l'étain métallique (1). Ceux des deux premiers sels ont donné la couleur rose-violacée caractéristique de l'acide titanique,

---

(1) Suivant M. Hermann (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 287), la réaction la plus caractéristique de l'acide de l'Aeschinite, et généralement de l'acide ilménique, serait la coloration brune qu'il produit dans cette circonstance, tandis que l'acide niobique se dissout avec une belle couleur bleue. Je ferai remarquer que cette assertion de M. Hermann est en contradiction avec les anciennes observations de M. Kobell. En effet, ce savant, qui a étudié jadis avec beaucoup de soin cette réaction, a signalé les

les trois derniers la couleur bleue pure, comme l'acide niobique.

J'ai traité une seconde fois 3gr,58 d'acide que j'ai converti en fluosel, et j'ai cherché à obtenir aussi purs que possible le fluotitanate et le fluoxyniobate de potasse. Il m'a paru avantageux pour cela de faire cristalliser ces sels en présence d'un grand excès d'acide fluorhydrique. Par là le fluoxyniobate est transformé en fluoniobate, et celui-ci n'étant point isomorphe avec le fluotitanate, ce dernier, beaucoup moins soluble, se sépare en très-grande partie à un assez grand degré de pureté. On obtient plus tard le fluoniobate en mamelons de cristaux aciculaires; il se transforme facilement en fluoxyniobate par une nouvelle dissolution et cristallisation.

Négligeant les portions intermédiaires et la petite quantité d'acide restée dans les eaux mères, j'ai obtenu ainsi deux sels purs renfermant la plus grande partie de l'acide brut soumis à ce traitement, savoir :

1° 4gr,058 (après dessiccation à 150 degrés) d'un sel lamellaire, soluble dans 88 parties d'eau à 18 degrés; il a donné à l'analyse :

| | | | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Acide métallique...... | 33,51 | 32,83 | 33,61 |
| Sulfate de potasse..... | 71,67 | 72,30 | 72,20 |

C'est donc exactement la composition du fluotitanate de potasse. L'acide extrait de ce sel donnait avec l'étain et l'acide chlorhydrique la couleur rose-violacée. Fondu avec

---

acides de l'Aeschinite et de l'Euxénite comme se dissolvant avec la couleur bleue par l'ébullition avec l'étain et l'acide chlorhydrique.

D'ailleurs je ne saurais attacher une très-grande importance à cette réaction, que j'ai toujours trouvée assez capricieuse. Elle exige un certain degré de concentration de l'acide. Avec un acide trop faible, l'acide niobique prend une couleur gris bleu sale et ne forme point, par l'addition d'eau, une dissolution bleue. Avec un acide trop concentré, la coloration est brune. Enfin de petites quantités d'oxydes métalliques étrangers peuvent aussi déterminer cette dernière coloration.

le carbonate de soude et repris par l'eau bouillante, il est resté presque en entier dans le résidu insoluble.

Ce premier produit correspond à $1^{gr},364$ d'acide titanique.

2° $3^{gr},026$ (également après dessiccation) d'un sel cristallisé en lames rhomboïdales, soluble dans 12,5 parties d'eau. Son analyse a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Acide métallique.. | 61,55 pour 100 | (Calculé 61,48) |
| Sulfate de potasse. | 47,24 pour 100 | (Calculé 47,35) |

Ce sel a donc exactement la solubilité et la composition du fluoxyniobate de potasse. L'acide qui en a été extrait, fondu avec du carbonate de soude et repris par l'eau bouillante, se dissout complétement. La densité de cet acide a été trouvée de 4,526, ce qui s'accorde aussi parfaitement avec la densité de l'acide niobique.

Je crois donc pouvoir conclure de toutes ces expériences que l'acide de l'Aeschynite est formé, en totalité probablement, mais certainement pour la plus grande partie, d'acide titanique et d'acide niobique, et que rien ne me paraît pouvoir y faire supposer l'existence d'un nouvel acide, l'acide ilménique, ainsi que l'admet M. Hermann.

## SUR LE BAROMÈTRE STATIQUE;

Par M. R. RADAU.

Le baromètre statique, dont l'origine est presque aussi ancienne que celle du baromètre ordinaire, repose sur un double principe : le principe de Pascal combiné avec celui d'Archimède. Un tube vide d'air est plongé dans un bain de mercure; la pression atmosphérique détermine non-seulement la longueur de la colonne qui s'élève à l'intérieur du tube, mais encore la distance du tube au fond de la cuvette.

Les variations de cette distance reproduisent, en les amplifiant, les variations du baromètre ordinaire.

L'invention du baromètre statique est due à Samuel Morland; elle date de 1670. L'appareil de Morland se trouve décrit, sous le nom de *steelyard-barometer*, dans un grand nombre de recueils, et notamment chez Rees, Hutton, Gehler, Marbach, August, etc. C'est un tube de verre suspendu au bras court d'un levier dont le bras long parcourt un arc divisé; le tube plonge dans une cuvette cylindrique, les variations de la pression le font monter et descendre, et la pointe du levier indique ces mouvements sur la division. Un certain Coxe faisait voir à Londres, il y a plus d'un siècle, un *perpetuum mobile* fondé sur le même principe : le tube et la cuvette d'un baromètre étaient suspendus à un système de poulies et remontaient sans cesse une horloge. Cotes, dans ses *Lectures on Hydrostatics*, et Desaguliers, dans son *Cours de Physique* (1751), expliquent comment la pression atmosphérique peut être pesée dans une balance à l'aide d'une tare variable par laquelle on équilibre un tube de baromètre suspendu à l'autre plateau de la balance.

Magellan, dans son Mémoire sur les baromètres (1), donne la description et la figure d'un baromètre de Morland, perfectionné par lui. Il a remplacé le levier à bras inégaux par un levier à bras égaux, terminés par des arcs de cercle auxquels sont suspendus le tube et un contre-poids; une longue aiguille verticale, perpendiculaire au fléau de cette espèce de balance, marque les variations barométriques sur une division horizontale. Magellan ajoute qu'en agrandissant le calibre de la partie supérieure du tube on obtiendrait un mouvement plus sensible. Il développe aussi le plan d'un appareil enregistreur qu'il appelle *météoro-*

---

(1) *Journal de Physique* de l'abbé Rozier, mai 1782. Une traduction allemande a paru la même année à Leipzig.

*graphe perpétuel*, et qui est destiné à tracer sur une feuille de papier entraînée par une horloge les variations de tous les éléments météorologiques. Pour enregistrer la pression il choisit le baromètre statique, pour la température un thermomètre métallique, pour l'humidité un hygroscope de Whitehurst; la force et la direction du vent sont obtenues par un anémographe du système employé par d'Ons-en-Bray, la pluie et l'évaporation par des appareils à flotteurs, la hauteur des marées, s'il y a lieu, par un autre appareil auquel Magellan donne le nom de *rhoïamètre*. Les crayons de tous ces instruments sont placés sur une ligne droite et tracent sur le tableau mobile des courbes soit continues, soit discontinues (d'après le système d'enregistrement proposé par Changeux).

En 1791, le Rév. Arthur Maguire (1) a publié la description d'un barographe statique dont le tube est maintenu flottant dans la cuvette par un manchon de bois complétement immergé; le sommet du tube, dont la partie supérieure est élargie, porte un crayon qui trace sur un tableau mobile. Nous verrons plus loin que cette construction donne un équilibre *instable*.

Dans le *Dizionario tecnologico* (Venise, 1831, t. II), M. Minotto décrit un baromètre statique dont le tube est formé d'un gros cylindre étranglé dans la partie moyenne; c'est donc un tube à chambre renflée et à manchon, car la cloche par laquelle il se termine peut être considérée comme un manchon rempli de mercure. Le tube est suspendu à une poulie, le contre-poids à une fusée solidaire avec la poulie, de sorte qu'il agit à l'extrémité d'un levier de longueur variable. M. Minotto dit que ce système sera indépendant de la température (ce qui est une erreur).

En 1857, le P. Secchi fit connaître un « baromètre à balance » formé, comme le *steelyard-barometer*, d'un

(1) *Transactions of the R. Irish Academy*, 1791.

simple tube de verre suspendu à une balance romaine ; une longue aiguille attachée au fléau de la balance indiquait la pression sur un arc gradué. Dans sa description il dit que cette construction échappe aux causes d'erreur qui affectent les mesures barométriques ordinaires : adhésion des ménisques, corrections de température, etc. (1). Il essaya ensuite d'agrandir le calibre du tube dans la partie supérieure et s'aperçut que l'équilibre cessait d'être stable; pour remédier à cet inconvénient, il remplaça le levier droit par un levier angulaire dont les deux bras faisaient entre eux un angle de 135 degrés. Il fit enfin de ce baromètre un barographe en attachant un crayon à l'aiguille indicatrice. La première publication du P. Secchi provoqua immédiatement des réclamations de priorité de la part d'Amici en faveur de M. Minotto, et de la part de M. Forbes en faveur de Morland et Magellan.

Vers 1860, les PP. Cecchi et Antonelli firent construire pour la *Loggia dell' Orgagna*, à Florence, un grand baromètre statique suspendu comme celui de Magellan, mais pourvu d'une chambre élargie et d'un manchon qui entoure la partie immergée du tube (2). M. King a fait exécuter un barographe d'un système analogue pour l'Observatoire de Liverpool; le tube se trouve ici suspendu à une chaîne enroulée sur une poulie, et le crayon est attaché au contrepoids. M. Armellini a proposé en 1862 un baromètre à flotteur qui diffère de celui de Maguire par la disposition du manchon; M. Armellini le place de manière qu'il ne se trouve immergé qu'en partie, ce qui rend l'équilibre stable dans le sens vertical. M. Wild avait adopté le baromètre à peson du Collége romain des Jésuites pour le météorographe de Berne, mais il vient d'abandonner ce système pour revenir à une construction analogue à celle de M. Minotto. Le ba-

(1) *Album*, anno XXIII, 48; Rome, janvier 1857. *Atti dei Nuovi Lincei*, 1er février 1857.

(2) *Nuovo Cimento*, XVI, 1862.

romètre exposé par le P. Secchi en 1867 était un baromètre à manchon de bois, suspendu à une balance à bras égaux. Une dernière modification du baromètre statique a été proposée par Vidi : le tube est fixé à un support, la cuvette porte en son milieu un cylindre creux et fermé qui pénètre dans le tube et qui la maintient flottante *sous* le mercure.

Je vais maintenant essayer d'établir les conditions théoriques de ces diverses constructions intéressantes à plus d'un point de vue. Imaginons un tube vertical de forme quelconque, vide d'air et plongé dans un bain de mercure. Nous supposerons ce système soutenu par deux contre-poids F, G appliqués au sommet du tube et contre le fond de la cuvette; si le tube ou la cuvette était fixe, l'un des contre-poids représenterait la résistance du support. En outre, nous exprimerons tous les poids *en volumes de mercure* ayant la même densité que le mercure de l'appareil. Les quantités F, G nous représentent par conséquent deux volumes de mercure ayant la température de l'appareil, ou deux *poids réduits en mercure*. C'est dans ce sens que nous appellerons T le *poids réduit* du tube, F celui du contre-poids appliqué au sommet, V celui du contre-poids G diminué du poids de la cuvette vide. Soit encore Q la quantité totale du mercure contenue dans l'appareil, et M le volume de mercure contenu dans le tube, depuis l'extrémité plongée jusqu'au niveau supérieur. La partie immergée du tube déplace un volume Z, que nous considérons toujours comme *plein*, en y comprenant le creux du tube.

Les deux contre-poids devant faire équilibre au poids de l'appareil entier, on a

$$T + Q = F + V.$$

En outre, chacun des contre-poids doit balancer séparément les forces qui agissent au point où il est appliqué. Au sommet du tube agit, de haut en bas, le poids du tube aug-

menté de celui du mercure M qu'il renferme, car la colonne barométrique qui fait partie du volume M peut être substituée comme poids à l'air qui pèse au sommet du tube. De bas en haut le tube éprouve une poussée représentée par Z; il s'ensuit

$$T + M - Z = F.$$

La pression que la cuvette exerce sur son support se compose du poids de la cuvette et de celui du bain de mercure considéré comme *plein* (en y comprenant l'espace Z). Le contre-poids réduit V fait donc équilibre au *bain de mercure plein :* il représente le volume de ce bain. Le liquide ambiant est égal à la différence Q — M, et

$$Q - M + Z = V.$$

Ces équations montrent que toutes les conclusions relatives à l'équilibre du tube s'apliqueront à la cuvette si nous remplaçons dans les formules T — F par V — Q.

Considérons d'abord les conditions de la stabilité de l'équilibre exprimé par ces équations. Si nous cherchons à rapprocher le tube de la cuvette, les deux niveaux s'élèveront de $p$ millimètres le long du tube. En effet, soit C la surface du niveau supérieur; E — B sera la surface libre du niveau supérieur, en désignant par E la surface *totale* du bain V, et par B la section *totale* du tube au point d'affleurement. Si la cuvette monte de $\delta$ millimètres, le tube et les deux niveaux restant immobiles, il se déplace un volume $E\delta$ qui va se superposer aux surfaces libres en élevant les deux niveaux de $p$ millimètres, et nous aurons

$$E\delta = (E - B + C)\,p.$$

La quantité $n$ dont le nivau E s'éloigne du fond est la différence $p - \delta$, et $En = (B - C)\,p$.

On voit que $p$ sera toujours de même signe que $\delta$; un rapprochement produira une élévation des niveaux, un écartement les fera baisser. Or, une élévation $p$ des deux ni-

veaux ajoute la quantité $Cp$ au volume M, et $Bp$ à la poussée Z. Le poids opposé à G augmente donc de $(B - C)\,p$, et le poids opposé à F diminue de la même quantité. Par conséquent, pourvu que $B > C$, le contre-poids F deviendra trop fort et G trop faible; le premier soulèvera le tube et le second lâchera la cuvette; le résultat sera un écartement qui rétablira l'équilibre détruit par le rapprochement accidentel. Le contraire aura lieu quand $B < C$; dans ce cas, un rapprochement accidentel produira une tendance au rapprochement, l'équilibre sera donc *instable*, à moins qu'on ne fasse usage de *contre-poids variables*. Si un rapprochement $\delta$ faisait croître F d'une quantité $f$ et diminuer G d'une quantité $g$, il suffirait que $f$ et $g$ fussent plus grandes que la quantité $(C - B)\,p$ qui s'ajoute et s'enlève aux poids opposés pour qu'il y eût encore tendance à l'écartement; l'équilibre serait donc alors stable comme il l'était naturellement dans le cas de $B > C$. Nous pourrons dès lors distinguer deux constructions :

1° $B > C$. Équilibre naturel, contre-poids constants;

2° $B < C$. Équilibre artificiel, contre-poids variables.

Le premier de ces deux cas est réalisé par les baromètres statiques de Morland, Magellan, Minotto (1), Cecchi et Antonelli, King, Armellini, Vidi; le second est réalisé par le baromètre statique du Collége romain. Dans le baromètre à flotteur de M. Armellini on a $F = 0$. Dans le baromètre à cuvette mobile de Vidi, G est un volume de mercure égal à la capacité du tube rentrant, pourvu que ce dernier ne perce pas le niveau supérieur; s'il le perçait, G serait un volume variable, mais la stabilité exigerait néanmoins que $B > C$. Dans le barographe de Maguire, $B < C$ et $F = 0$;

---

(1) Le système de M. Minotto est en quelque sorte un système mixte, car le contre-poids est ici variable. On pourrait à la rigueur admettre une troisième construction, savoir $B = C$, qui exigerait des contre-poids variables, comme la seconde. Ces distinctions n'ont pas une grande importance, car on peut varier les combinaisons à l'infini.

3.

l'équilibre serait donc ici instable. Si l'on suspendait la cuvette au tube par l'intermédiaire de poulies, il faudrait que $F = G$, et $Z - M = \frac{1}{2}(T - Q)$, en comprenant dans Q le poids de la cuvette vide.

La stabilité de l'équilibre dans le sens *horizontal* dépend des conditions suivantes. La cuvette ne peut pas culbuter si on la suspend à des fils, mais le tube peut se jeter de côté par suite de la poussée qui le sollicite de bas en haut. Les poids F et Z agissent de bas en haut, le premier au sommet du tube, le second au centre de poussée; le poids $T + M = F + Z$ agit de haut en bas au centre de gravité. Soit $\xi$ la distance des deux centres, $\eta$ celle du centre de gravité au sommet du tube, dans la position verticale; la condition de la stabilité serait simplement que $\eta F > \xi Z$, si les volumes M et Z ne changeaient pas de forme dans la position inclinée. Or, ils se déforment parce que les surfaces C, E restent horizontales, et il en résulte deux couples de même ordre que les moments des forces F et Z; eu égard à ces couples, la condition de la stabilité devient

$$\eta F - \xi Z + \frac{B^2 - C^2}{4\pi} > 0,$$

pour un tube à sections circulaires. En résumé, il faut diminuer la poussée et abaisser le centre de gravité.

Un flotteur de bois détruit la stabilité de l'équilibre horizontal en abaissant le métacentre; on est alors obligé de guider le tube par des poulies ou par des bielles, dont le frottement diminue la sensibilité de l'appareil. Les PP. Cecchi et Antonelli ont eu recours à un manchon creux rempli de mercure; M. Minotto obtient plus simplement le même effet en terminant le tube en forme de cloche; dans ce système, l'équilibre est naturellement stable dans le sens horizontal comme il l'est dans le sens vertical.

Il faut maintenant chercher l'effet qu'un changement de

pression produit sur ces appareils. Supposons d'abord que l'on veuille maintenir le tube et la cuvette immobiles à l'aide d'une tare variable $\varpi$, que l'on enlève du côté de G pour l'ajouter du côté de F, ou *vice versâ* (si l'un des contre-poids F, G, est représenté par la résistance d'un support fixe, la tare $\varpi$ signifie une variation de la résistance). Si la pression s'élève de $m$ millimètres, le niveau inférieur baissera de $p$ millimètres, le niveau supérieur s'élèvera de $m-p$; le volume C$m$ est égal à celui qui disparaît si les surfaces libres E — B et C baissent de $p$ millimètres, ou bien $Cm = (E - B + C)p$. Par ce changement, la cuvette perd (et le tube gagne) un poids $\varpi = Ep$, puisque le poids G est toujours égal aux poids réunis de la cuvette et du bain de mercure supposé plein (y compris l'espace Z), et que E$p$ représente la variation de volume du bain de mercure. On aurait le même résultat en observant que le tube gagne un poids $\varpi = C(m-p) + Bp$. L'élimination donne $\varpi(E - B + C) = ECm$. Le poids $\varpi$, déterminé par cette équation, représente la tare qu'il faut ajouter à F et retrancher de G pour équilibrer une pression de $m$ millimètres; c'est la *force motrice* qui tend à rapprocher le tube de la cuvette quand la pression atmosphérique s'élève de $m$ millimètres. L'équation ci-dessus nous la donnerait en volume de mercure; nous l'exprimerons en grammes en multipliant par $1^{gr},36$, si les surfaces E, B, C sont données en centimètres carrés et $m$ en millimètres. La force motrice $\varpi_0$, qui correspond à 1 millimètre de pression, est, par conséquent, en grammes,

$$\varpi_0 = \frac{EC}{E - B + C}\, 1^{gr},36.$$

Elle dépend principalement de C; on pourra l'accroître en diminuant E, si $B > C$, et en agrandissant E si $B < C$. La force motrice d'une pression $m$ est $m\varpi_0$, et un poids $\varpi$ représente la force motrice d'une pression $\frac{\varpi}{\varpi_0}$.

Une pression naissante $+ m$ rend donc le tube trop lourd et tend à le faire descendre ; si, au lieu de la contre-balancer par une tare $\varpi$, on laisse le tube se mouvoir librement, il s'enfoncera, et l'équilibre se rétablira naturellement, si $B > C$, ou artificiellement, si $B < C$. Dans le premier cas, le tube s'allége en descendant, parce que $M - Z$ diminue, le contre-poids restant invariable ; dans le second il s'allége, parce que le contre-poids F augmente, pendant la descente, d'une quantité plus grande que celle dont s'accroît $M - Z$. Dans les deux cas, une tare $\varpi$, ajoutée à F, serait équilibrée par le même déplacement qui suffirait à équilibrer une pression $-\frac{\varpi}{\varpi_0}$.

Considérons d'abord le premier cas. La pression s'élève de $m$ millimètres, le tube se rapproche de la cuvette, les deux niveaux montent le long du tube, le niveau supérieur de $h$, le niveau inférieur de $p$ millimètres, et $h - p = m$. Le volume M s'accroît de $Ch$, la poussée Z de $Bp$, et il faut que $Ch = Bp$, parce que F ne varie pas. Il s'ensuit que toute la quantité de mercure déplacée par le tube qui s'enfonce pénètre dans l'intérieur et se superpose au niveau C ; le liquide ambiant n'éprouve donc aucun changement, et le niveau inférieur E reste toujours à la même distance du fond de la cuvette. Cela résulte aussi de l'invariabilité du poids G, qui doit faire équilibre aux poids réunis de la cuvette et du bain de mercure V ; la profondeur du bain ne pouvant pas varier, le niveau E affleure toujours au même point sur les parois de la cuvette. Nous avons $n = 0$, $\delta = p$ ; la quantité $p$, dont le tube s'enfonce, représente en même temps la quantité $\delta$ dont il se rapproche du fond, et

$$\delta = p = m \frac{C}{B - C}, \quad h = m \frac{B}{B - C}.$$

Le *coefficient d'amplification* $\frac{C}{B - C}$ indique la longueur

de la division qui représente 1 millimètre de pression sur l'échelle où se lit le déplacement $\delta$. Pour un tube ordinaire d'un calibre de 8 millimètres et d'un diamètre de 10 millimètres (épaisseur du verre = 1 millimètre), on aurait

$$\mathrm{B} : \mathrm{C} :: 100 : 64,$$

d'où

$$\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{B}-\mathrm{C}} = \frac{16}{9} \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{B}-\mathrm{C}} = \frac{25}{9}.$$

Le coefficient d'amplification est *constant* si la chambre barométrique et la partie immergée du tube sont de forme cylindrique, ou généralement si $\mathrm{C} = \varphi(h)$ et $\mathrm{B} = \alpha\varphi(\alpha p)$, $\alpha$ étant une constante.

Si maintenant $\mathrm{B} < \mathrm{C}$, une pression positive $m$ serait naturellement équilibrée par un rapprochement négatif $\frac{m\mathrm{C}}{\mathrm{B}-\mathrm{C}}$, ou par un écartement égal à $\frac{m\mathrm{C}}{\mathrm{C}-\mathrm{B}}$. Or, elle *tend* à produire un rapprochement positif. Il faut donc qu'un rapprochement positif $\delta$ développe un poids $f$, lequel, ajouté à F, équivaut, comme nous l'avons vu, à une pression fictive $-\frac{f}{\varpi_0}$. La pression négative $-\left(\frac{f}{\varpi_0} - m\right)$ se trouve alors équilibrée par un rapprochement positif

$$\delta = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{C}-\mathrm{B}}\left(\frac{f}{\varpi_0} - m\right).$$

Il s'ensuit

$$m = \frac{f}{\varpi_0} - \frac{\mathrm{C}-\mathrm{B}}{\mathrm{C}}\delta.$$

La quantité $f$ est une fonction de $\delta$, et il faut que

$$f < \varpi_0 \frac{\mathrm{C}-\mathrm{B}}{\mathrm{C}}\delta;$$

c'est la condition de la stabilité de l'équilibre quand $\mathrm{B} < \mathrm{C}$.

On arriverait au même résultat par le calcul suivant. Le tube étant enfoncé de $p$ millimètres, et le niveau supérieur

étant monté de $h = p + m$ millimètres, le volume $T + M - Z$ s'est accru d'une quantité $Ch - Bp = f$, et l'équilibre est rétabli par le poids $f$ ajouté à F. Il s'ensuit

$$p = \frac{f - Cm}{C - B}, \quad h = \frac{f - Bm}{C - B}.$$

D'un autre côté, la cuvette a perdu un volume

$$En = Ch - Bp = f,$$

le niveau E s'est donc rapproché du fond d'une quantité $n = \frac{f}{E}$. Il s'ensuit que le tube s'est rapproché du fond de

$$\delta = p + n = f\left(\frac{1}{E} + \frac{1}{C - B}\right) - \frac{Cm}{C - B},$$

d'où

$$\delta = \frac{C}{C - B}\left(\frac{f}{\varpi_0} - m\right),$$

comme ci-dessus.

Il y aurait plusieurs moyens de réaliser cette construction. On pourrait, par exemple, attacher le tube et le contrepoids F aux deux bouts d'une chaîne enroulée sur une poulie, et faire plonger F dans un vase séparé rempli de mercure.

Je supposerai que F soit un cylindre solide de section B', et qu'il plonge dans un vase de section E'. Si le tube descend et que F monte de $\delta$ millimètres, la poussée diminue dans le vase, et F s'accroît d'une quantité

$$f = \frac{B'E'}{E' - B'}\,\delta;$$

par conséquent,

$$m = \left(\frac{B'E'}{E' - B'}\,\frac{1}{\varpi_0} - \frac{C - B}{C}\right)\delta.$$

Le déplacement $\delta$ sera proportionnel à la variation barométrique $m$. La stabilité exigera que

$$\frac{B'E'}{E' - B'} > \varpi_0\,\frac{C - B}{C},$$

ou bien

$$\frac{1}{C - B} + \frac{1}{E} > \frac{1}{B'} - \frac{1}{E'}.$$

Si les surfaces E et E' sont larges, cette condition se réduit sensiblement à la suivante :

$$B + B' > C.$$

On pourrait aussi faire plonger le contre-poids F dans la cuvette fixe du baromètre, ou, ce qui serait la même chose, entourer ce dernier d'un manchon *mobile* qui monterait quand le tube descendrait, et qui lui ferait contre-poids. Dans ce cas, le tube s'enfonce de $p$ millimètres et gagne le poids $f = Ch - Bp = Cm + (C - B)p$; il descend vers le fond de $\delta = p + n$, le niveau ayant baissé de $n$; le cylindre F, de section B', monte de $\delta$ et émerge de $p' = \delta + n$, il gagne un poids $f = B'p'$. Enfin, le bain V diminue de $En = 2f$. Il s'ensuit

$$\frac{f}{EB'} = \frac{n}{2B'} = \frac{p'}{E} = \frac{p}{E - 4B'} = \frac{\delta}{E - 2B'},$$

et

$$\delta = \frac{mC(E - 2B')}{E(B' + B - C) + 4B'(C - B)}.$$

La stabilité sera toujours obtenue si $\frac{1}{2}E > B' > C - B$. Le déplacement $\delta$ est encore *proportionnel* à $m$. La force motrice se trouve comme il suit. Pour $\delta = 0$, on a

$$p' = -p = n;$$

le tube gagne un poids $Cm - (C - B)n$, le contre-poids gagne $B'n$, la somme des accroissements est égale à $En$, leur différence est la force motrice d'une pression $m$. Il s'ensuit que la force motrice correspondant à 1 millimètre de pression est, en grammes,

$$\varpi_0 = (E - 2B')\frac{n}{m} = \frac{(E - 2B')}{E + C - B - B'}\ 1^{gr},36.$$

M. Minotto suspend un poids $\Pi$ à une fusée, et le tube à une roue portée par le même axe; dans ce cas, $f = k\Pi\delta$, en désignant par $k$ une constante, par conséquent

$$m = \left(\frac{k\Pi}{\varpi_0} + \frac{B - C}{C}\right)\delta,$$

et l'on peut faire à volonté $B \lesseqqgtr C$.

On voit qu'il serait facile de réaliser le système $B < C$, de manière à obtenir un déplacement $\delta$ proportionnel à la variation barométrique $m$, comme dans le système $B > C$.

Si le tube et le contre-poids F sont suspendus sur une poulie (M. King) ou sur deux secteurs de roue (Magellan, Cecchi et Antonelli), la rotation de la poulie ou celle des secteurs est également proportionnelle à $m$. Si la suspension est celle des plateaux d'une balance ordinaire (comme dans l'instrument exposé par le P. Secchi en 1867), un déplacement vertical $\delta$ de l'extrémité du fléau $2r$, incliné sous l'angle $a$, produit une rotation $\rho = \frac{\delta}{r\cos a}$, qui différera peu de $\frac{\delta}{r}$, si l'inclinaison $a$ reste toujours suffisamment petite. Si le fléau est muni d'une aiguille verticale L dont le poids peut être négligé, la quantité $s$, dont la pointe de cette aiguille se déplace quand le tube monte ou descend de $\delta$ millimètres, sera

$$s = L\rho = \frac{L\delta}{r\cos a}.$$

Dans le système $B > C$, nous avons

$$\delta = \frac{mC}{B - C} \quad \text{et} \quad s = \frac{mC}{B - C}\,\frac{L}{r\cos a}.$$

Le P. Secchi réunit la pointe de l'aiguille L à celle d'une autre aiguille verticale par une bielle articulée, au milieu de laquelle est fixé un crayon; il obtient ainsi un parallélogramme de Watt, qui transforme la rotation $s$ en un mouvement rectiligne du crayon.

Au Collége des Jésuites, il a installé un baromètre à peson, qui réalise le système $B < C$ à l'aide d'un levier angulaire à bras inégaux. Ici la variation $f$ du contre-poids F s'obtient par la rotation du levier, le centre de gravité du système suspendu étant plus bas que le point d'appui. Je supposerai le tube attaché au bras $r$ incliné sous un angle $a$, et un contre-poids $\Pi$ au bras R, qui fait avec $r$ un angle $c$. Si le fléau tourne d'un angle $\rho$, le sommet du tube descend d'une quantité $\delta = r\rho\cos a$. Soit $\mu$ le produit du poids total de la balance et des poids qu'elle supporte, par la distance du centre de gravité de ce système au point d'appui; la rotation $\rho$ fera naître le moment $\mu\rho$, qui produira l'effet d'un poids $f = \frac{\mu\rho}{r\cos a}$ appliqué de bas en haut à l'extrémité du levier $r\cos a$, c'est-à-dire au sommet du tube. En remplaçant $\delta$ et $f$ dans la formule du système $B < C$, on trouve

$$m = \left(\frac{\mu}{\varpi_0 r\cos a} - \frac{C - B}{C} r\cos a\right)\rho.$$

On voit que la rotation $\rho$ n'est plus ici proportionnelle à $m$; le rapport $m : \rho$ varie avec l'inclinaison $a$, les divisions de l'échelle ne sont point équidistantes si les sections B et C sont constantes, ou si le tube a une forme cylindrique. On trouve encore

$$n = \frac{f}{E} = \frac{\mu\rho}{E r\cos a}; \quad p = \delta - n = \rho\left(r\cos a - \frac{\mu}{E r\cos a}\right);$$

enfin,

$$h = p + m.$$

Lorsqu'on peut admettre que le poids $\mu$ se concentre en deux points situés vers les extrémités des bras $r$, R, on trouve

$$\mu = \Pi R \frac{\sin c}{\cos a},$$

et en posant

$$\frac{\Pi R \sin c}{1^{gr},36 r} = W,$$

il vient

$$\frac{m}{\rho} = \frac{\Pi \mathrm{R} \sin c}{\varpi_0 r \cos^2 a} - \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{C}} r \cos a$$

$$= \left(1 + \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{E}}\right) \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{C} \cos^2 a} - \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{C}} r \cos a.$$

Si la rotation $\rho$ était considérable, ont prendrait l'intégrale

$$m = \left(1 - \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{E}}\right) \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{C}} \operatorname{tang} a - \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{C}} r \sin a,$$

en supposant $a_0 = 0$. Pour diminuer la variabilité du rapport $m:\rho$, il faudra disposer l'appareil de manière que la position moyenne du bras $r$ soit horizontale ($\cos a_0 = 1$). La stabilité de l'équilibre sera obtenue si

$$\left(1 + \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{E}}\right) \mathrm{W} > (\mathrm{C} - \mathrm{B}) r,$$

ou bien

$$\frac{\Pi \mathrm{R} \sin c}{r^2} > \frac{\mathrm{E}(\mathrm{C} - \mathrm{B})}{\mathrm{E} + \mathrm{C} - \mathrm{B}} 1^{\mathrm{gr}}, 36,$$

ou encore

$$\Pi \mathrm{R} \sin c > r^2 \varpi_0 \frac{\mathrm{C} - \mathrm{B}}{\mathrm{C}}.$$

On voit que le produit $\Pi$R doit dépasser une certaine limite, et que l'angle $c$ doit être plus petit que 180 degrés. En faisant le bras incliné R deux ou trois fois plus long que le bras horizontal $r$, on peut diminuer le contre-poids $\Pi$, afin d'alléger la balance et de la rendre plus mobile. C'est d'ailleurs ce qu'on peut également faire pour le système $\mathrm{B} > \mathrm{C}$, lorsque le tube et le contre-poids invariable F sont suspendus aux extrémités d'un fléau droit; on peut diminuer F en le suspendant à un bras plus long que celui où s'attache le tube, pourvu que les deux points d'attache soient toujours en ligne droite avec le point d'appui. Une balance à fléau droit et à bras inégaux sera ici toujours avantageuse, parce qu'elle sera plus légère.

Pour réaliser le système $B < C$, on pourrait aussi attacher le tube et le contre-poids F aux extrémités d'un fléau droit et lester l'aiguille L d'un poids $\Pi$. Dans ce cas,

$$c = 90^\circ, \quad f = \frac{\Pi L \rho}{r \cos^2 a}, \quad \delta = r\rho \cos a,$$

et, en faisant $L\rho = s$,

$$\frac{m}{s} = \frac{\Pi}{\varpi_0} \frac{1}{r\cos^2 a} - \frac{C - B}{C} \frac{r}{L} \cos a.$$

L'unité de poids est ici le gramme, l'unité de longueur le millimètre, l'unité de surface le centimètre carré. Prenons

$$B = 1, \quad C = 20, \quad E = 100,$$

nous aurons

$$\varpi_0 = 23^{gr}.$$

Avec $r = 100^{mm}$, $L = 1^m$, on aurait, pour $m = 1^{mm}$ et $\cos a = 1$,

$$\frac{1}{s} = \frac{\Pi}{2300} - \frac{19}{200}.$$

Un poids $\Pi = 680^{gr}$ donnerait $s = 5^{mm}$ ; l'aiguille indiquerait un changement de pression de 1 millimètre par une excursion de 5 millimètres.

Si le tube et le contre-poids F étaient suspendus à des secteurs de roue comme dans le système de Magellan, le bras $r$ resterait toujours horizontal, et l'aiguille L ferait avec lui un angle $c = 90^\circ + e$, en désignant par $e$ l'écart de l'aiguille par rapport à la verticale. En même temps

$$a = 0, \quad rf = \Pi L\rho \cos e, \quad \delta = r\rho,$$

$$\frac{m}{s} = \frac{\Pi}{\varpi_0} \frac{\cos e}{r} - \frac{C - B}{C} \frac{r}{L}.$$

Les formules que nous avons développées jusqu'ici suffiront pour montrer que Magellan, s'il avait essayé d'élargir la partie supérieure de son baromètre, aurait pu obtenir un équilibre stable d'un foule de manières.

En faisant varier le contre-poids F par l'immersion dans un bain de mercure, il aurait en même temps conservé la proportionnalité du rapport $m : \delta$, et ses échelles auraient toujours eu des divisions équidistantes. En faisant usage de leviers angulaires on sacrifie en général la proportionnalité de l'échelle.

Il y aurait cependant un moyen d'obtenir la constance du rapport $m : \rho$ avec le levier angulaire; ce serait de faire varier l'une ou l'autre des deux sections B, C, en abandonnant la forme cylindrique, soit pour la partie immergée du tube, soit pour l'âme de la partie supérieure. La courbe de la section verticale de cette partie se déterminerait alors par la condition que $m = A\rho$, en désignant par A la longueur *constante* de l'aiguille dont la pointe se déplace de 1 millimètre quand la pression change de 1 millimètre. Substituant la condition $m = A\rho$ dans l'équation du baromètre à balance, on trouve la relation

$$W\left(1 + \frac{C - B}{E}\right) - AC\cos^2 a - (C - B)\, r\cos^3 a = 0,$$

qui permet de déterminer B ou C en fonction de l'inclinaison $a$. Pour qu'on puisse construire, à l'aide de cette formule, la section verticale du manchon dont il s'agit d'entourer le tube cylindrique, ou celle de la chambre barométrique, il faut encore exprimer en fonction de $a$ les coordonnées qui correspondent aux sections B, C, soit $p$ et $h$. Nous avons

$$En = f = \frac{W\rho}{\cos^2 a};$$

pour une rotation $\rho = a - a_0$ assez considérable, il faut prendre à la place de la différentielle $\frac{\rho}{\cos^2 a}$ la différence $\tang a - \tang a_0$, ou simplement $\tang a$, en supposant $a_0 = 0$ et $\rho = a$. Il s'ensuit

$$En = W \tang a,$$

si toutes les coordonnées sont comptées à partir de la position horizontale du bras $r$ qui porte le tube. On a ensuite

$$\delta = p + n = r\rho \cos a = r \sin a;$$

d'où

$$p = r \sin a - \frac{W}{E} \operatorname{tang} a;$$

enfin,

$$h = p + m = p + A\rho,$$

donc

$$h = Aa + r \sin a - \frac{W}{E} \operatorname{tang} a.$$

L'unité de Π est le gramme; celle de B, C, E le centimètre carré; celle des longueurs $p$, $h$, $r$, R, L, A le millimètre.

Il faut maintenant chercher l'influence que la température pourra exercer sur l'équilibre du baromètre statique. Occupons-nous d'abord du système $B > C$ à contre-poids invariables. Nous avons, dans ce cas,

$$T - F + M = Z;$$

il en résulte que la capacité Z tient toujours exactement le mercure suspendu M et le volume fictif T — F, dont le poids ne change pas; la capacité totale du bain de mercure, y compris Z, tient donc tout le mercure de l'appareil, plus T — F; elle représente le volume d'une masse constante. Cela résulte aussi de l'équation

$$Q - M + Z = V,$$

dans laquelle V signifie le poids réduit d'un contre-poids invariable, Q — M le volume du liquide ambiant qui entoure Z, Q — M + Z la capacité totale du bain de mercure, considéré comme plein. On voit que cette capacité est toujours égale à un volume V de poids invariable, et qu'elle se dilate comme si l'espace Z était plein, c'est-à-dire de 0,00018 V pour 1 degré centigrade : la cuvette représente un thermomètre.

Je supposerai, pour plus de simplicité, que toutes les parties solides de l'appareil sont en fer, et je désignerai par $e = 0,000012$ le coefficient de dilatation linéaire du fer, par $q = 0,00018$ le coefficient de dilatation du mercure. Le coefficient de dilatation linéaire apparente sera alors $q - e = 0,000167$, le coefficient de dilatation cubique apparente $q - 3e = 0,000143$.

Si d'abord le mercure du bain se dilate avec la cuvette d'une fraction $3e$, il ne cessera pas d'affleurer à la même marque faite sur la paroi de la cuvette. Si ensuite il se dilate encore de $(q - 3e)$ V, la dilatation totale sera $q$V, et la quantité $(q - 3e)$ V, en se superposant à la surface E, élèvera le niveau au-dessus de la marque d'une quantité

$$n = (q - 3e)\frac{V}{E}.$$

Le tube s'élèvera, avec le bain qui le porte, d'une quantité égale; si, en outre, il s'enfonce de $p$ millimètres, le point d'affleurement primitif descendra de $p$ millimètres au-dessous de la surface, et de $p - n^{mm}$ au-dessous du repère marqué sur la cuvette. Voici comment se trouve $p$.

Si d'abord le bain affleure toujours au même point du tube, la capacité Z se dilate de $3e$Z. Supposons maintenant que les volumes de mercure M et T — F se dilatent, pour commencer, de $3e$M et de $3e$ (T — F), c'est-à-dire dans le même rapport que Z. Ils ne cesseront pas de remplir ensemble la capacité Z; le mercure intérieur affleurera toujours au même point de la chambre barométrique, puisqu'il se sera dilaté avec le tube; la colonne barométrique $\beta$ aura augmenté de $e\beta$. Mais elle doit, en réalité, augmenter de $q\beta$, puisque la densité du mercure diminue dans le rapport de 1 à $1 - q$; il faut donc qu'elle s'allonge encore de $(q - e)\beta$, ce qui entraîne un accroissement $(q - e)\beta$C du volume M; ensuite le volume (T — F), dont le poids est constant, se dilate encore de $(q - 3e)$ (T — F), puisqu'il s'est déjà dilaté de $3e$ (T — F)

et qu'il doit se dilater en tout de $q$ (T — F). La somme des deux accroissements $(q - e)\beta C + (q - 3e)(T - F)$ détruit l'égalité $T - F + M = Z$ ; il faut donc que le tube s'enfonce de $p$ millimètres, et qu'en même temps le niveau intérieur monte de $p$ millimètres pour rétablir la longueur de la colonne barométrique. Z s'accroît alors de B$p$, et M de C$p$, il faut donc que

$$Bp = Cp + (q - e)\beta C + (q - 3e)(T - F).$$

Il s'ensuit

$$p = \frac{(q - e)\beta C + (q - 3e)(T - F)}{B - C},$$

et

$$h = \frac{(q - e)\beta B + (q - 3e)(T - F)}{B - C}$$

pour l'élévation du niveau intérieur au-dessus du repère où il affleurait à zéro degré. On voit que $p$ et $h$ représentent les variations apparentes des deux niveaux, constatées à l'aide d'échelles gravées sur le tube.

La différence $p - n$ nous donne la quantité dont le tube descend par rapport à un repère marqué sur la cuvette à la hauteur du niveau E. Une pression $m$ le fait descendre de $\frac{mC}{B - C}$ millimètres. Il s'ensuit que l'effet total sera

$$\delta = \frac{C}{B - C}\left[m + (q - e)\beta + (q - 3e)\frac{T - F}{C} - (q - 3e)\frac{V}{E}\frac{B - C}{C}\right].$$

La quantité

$$\tau = (q - c)\beta + (q - 3c)\left(\frac{T - F}{C} - \frac{V}{E}\frac{B - C}{C}\right),$$

qui s'ajoute à $m$, représente une pression apparente, ou l'*erreur en pression produite par* 1 *degré de température*. Dans le baromètre exposé à Paris par le P. Secchi,

on avait

$$B = 38, \quad C = 28, \quad \frac{B - C}{C} = 0,36;$$

$$E = 72, \quad V = 72 \times 39 = 2808^{cc}, \quad \frac{V}{E} = 390^{mm};$$

$$Z = 38 \times 20 = 770^{cc};$$

le mercure s'élevait à 150 millimètres dans la chambre large, le manchon plongeait de 200 millimètres, la section de la partie étroite du tube était de 3,14 centimètres carrés, et $\beta = 760^{mm}$, d'où

$$M = 81 \times 3,1 + 28 \times 15 = 671^{cc} \text{ environ},$$

$$T - F = Z - M = 99^{cc},$$

et

$$\frac{T - F}{C} = \frac{99^{cc}}{28} = 35^{mm}.$$

Donc

$$\tau = 0,00017 \times 760^{mm} - 0,000143 \times 104^{mm} = 0^{mm},114.$$

La correction thermométrique de ce baromètre était de $0^{mm},114$ pour 1 degré, ou de $1^{mm},14$ pour 10 degrés centigrades. Le P. Secchi (1) a essayé de prouver qu'elle ne dépassait pas $0^{mm},014$ pour 10 degrés, mais ce résultat repose sur une suite d'erreurs de calcul numérique. Ainsi, le P. Secchi trouve que le poids de 770 centimètres cubes de mercure ne varie que de $1^{gr},57$ pour 10 degrés, tandis qu'il varie de plus de 15 grammes; il trouve que dans un vase cylindrique un bain de mercure de 39 centimètres de profondeur ne s'élève que de quelques *centièmes de millimètre* pour 10 degrés; il prétend que le changement de hauteur à l'intérieur du tube n'est pas à considérer, puisque la dilatation *ne change pas le poids du liquide suspendu*, et ainsi de suite. Je ne m'arrêterai pas à relever ici en détail les erreurs de cette démonstration, car il y a autant d'erreurs que de chiffres dans le calcul du P. Secchi.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 30 septembre 1867.

La formule que je viens de donner montre qu'il sera toujours possible de *compenser* le baromètre statique, c'est-à-dire de le rendre à peu près indépendant de la température. Il suffira d'en choisir les dimensions de manière que

$$\frac{q-e}{q-3e}\beta+\frac{T-F}{C}-\frac{V}{E}\,\frac{B-C}{C}=0.$$

Pour une hauteur moyenne $\beta = 760^{mm}$, cette condition devient

$$\frac{C}{B-C}\,89^{cm}+\frac{T-F}{B-C}-\frac{V}{E}=0.$$

Supposons que F soit plus grand que T, et

$$T-F=-200^{cc}.$$

Prenons $B=45$, $C=30$, ce qui donne $\frac{C}{B-C}=2$. La condition à remplir sera

$$\frac{V}{E}=1^{m},65.$$

En prenant $\varepsilon = 50$, on trouverait $V = 8^{lit},250$; l'appareil exigerait une quantité totale de mercure

$$Q=V+M-Z=V+F-T=8^{lit},450,$$

ou environ 115 kilogrammes. Avec $C=14$, $B=21$, $E=25^{cq}$, il faudrait environ 4 litres ou bien 54 kilogrammes de mercure, pour obtenir une compensation des effets de température.

La cuvette du baromètre statique à équilibre naturel $(B>C)$ représente évidemment un *thermomètre*, puisque le bain de mercure se dilate comme s'il renfermait une masse constante de liquide, et qu'il ne varie que par le seul effet de la température. Cet effet produit une erreur en pression contraire à celle qui résulte du terme $(q-e)\beta$, lequel représente la réduction à zéro du baromètre ordinaire. Pour obtenir une compensation, il faut chercher à exa-

gérer la dilatation du bain de mercure en rétrécissant l'orifice E et en élargissant le fond de la cuvette, afin d'agrandir le rapport V : E. Dans les exemples que nous avons choisis, la longueur du degré de température, dans la cuvette considérée comme thermomètre, serait

$$n = (q - 3e)\frac{V}{E} = 0^{mm},24 \quad \text{et} \quad 0^{mm},21 \text{ respectivement.}$$

En rétrécissant la surface E, on agrandit en même temps la force motrice $\varpi_0$. Elle serait de 58 et 27 grammes respectivement pour 1 millimètre de pression. Dans le baromètre exposé par le P. Secchi, elle devait être de 44 grammes, d'après la formule

$$\varpi_0 = \frac{1^{gr},36\,EC}{E - B + C}.$$

La grande quantité de mercure nécessaire pour obtenir une compensation ne prendrait peut-être pas la température de l'air assez vite pour qu'on pût compter avec certitude sur l'effet théorique. On pourra néanmoins toujours diminuer l'influence de la température par une surface E aussi étroite que possible (1). Ensuite il faudra déterminer la valeur absolue de la correction de température par des comparaisons réitérées avec un baromètre étalon, que l'on soumettra au calcul par la méthode des moindres carrés, afin d'obtenir à la fois les trois constantes de la formule

$$\beta = \beta_0 + \alpha s - \gamma t,$$

à savoir la pression moyenne $\beta_0$, le coefficient thermométrique $\gamma$, et le coefficient $\alpha$, qui représente la pression équivalente à une excursion $s = 1^{mm}$ de l'aiguille indica-

---

(1) Les PP. Secchi et Antonelli ont cherché à obtenir cette compensation empiriquement, mais la description de leur instrument montre qu'il ne remplit pas les conditions essentielles.

trice L. On aura approximativement :

$$s = L\rho = L\frac{\delta}{r} = m\frac{L}{r}\,\frac{C}{B-C},$$

d'où

$$\alpha = \frac{r}{L}\,\frac{B-C}{C}.$$

Si le tube est suspendu à une balance en fer, solidaire avec le support de la cuvette, la dilatation du système de suspension ne déplace pas le point d'affleurement du tube par rapport au repère marqué sur la cuvette, puisque la charpente solide reste *semblable* à elle-même; un crayon fixé à la balance ne se déplacera pas non plus, par l'effet de cette dilatation, sur un tableau solidaire avec les supports. La correction de température calculée plus haut s'appliquera donc directement à la pression *indiquée par le crayon.* Je fais toujours abstraction des influences perturbatrices qui empêcheront les formules d'être rigoureusement vraies.

Il est facile de voir que la correction déterminée plus haut reste la même, que ce soit le tube ou la cuvette qui soit mobile. On n'aura qu'à écrire dans la formule V — Q à la place de F — T, pour passer du premier cas au second. On va voir aussi que la même correction s'applique, sans autre changement, au baromètre à peson ($B < C$). En effet, la température produit l'effet d'une pression apparente $\tau$ qui est équilibrée par un déplacement $\frac{C}{B-C}\tau$, comme la pression réelle $m$ est équilibrée par le déplacement $\frac{C}{B-C}m$. Ensemble, les pressions $m$ et $\tau$ exigent un déplacement $\frac{C}{B-C}(m+\tau)$, qui est négatif, puisque $B < C$. Le déplacement réel est positif et égal à $\delta$; il développe un poids $f$, fonction de $\delta$, et qui équivaut à une pression fictive $-\frac{1}{\varpi_0}f$.

La pression totale $-\frac{1}{\varpi_0}f+m+\tau$ est négative, elle est équilibrée par le déplacement positif $\delta$, qui représente une pression $\frac{B-C}{C}\delta$. On a finalement

$$m+\tau=\frac{1}{\varpi_0}f-\frac{C-B}{C}\delta;$$

la quantité $\tau$ s'ajoute à $m$, comme erreur en pression, aussi bien dans le système $B<C$ que dans le système $B>C$. Elle a seulement une valeur numérique différente, parce que le terme $\frac{V}{E}\frac{B-C}{C}$ devient négatif pour $B<C$, et s'ajoute alors au terme principal de la correction $\tau$, au lieu de s'en retrancher. Nous avons ici

$$\tau=(q-e)\beta+(q-3e)\left(\frac{T-F}{C}+\frac{V}{E}\frac{C-B}{C}\right),$$

et la seule ressource que l'on ait pour diminuer $\tau$, c'est de rendre F plus grand que T, afin que $T-F$ soit négatif, et de réduire le dernier terme en agrandissant la surface E, qui se trouve en dénominateur. Une surface E qui est très-large est en même temps utile pour augmenter la force motrice dans ce système. On arrive ainsi à réduire la correction $\tau$ à peu près au premier terme $(q-e)\beta$, qui représente la réduction à zéro du baromètre ordinaire. C'est en effet ce que le P. Secchi a constaté pour le baromètre de Rome. Il a trouvé :

Le 14 juillet 1858.... $s=14^{\text{mm}},5$ pour $\beta'=760.9$, $t=24^{\circ},3$.
Le 2 janvier 1859..... $s=14,9$ pour $\beta'=760.7$, $t=8,9$.

Les hauteurs $\beta'$ sont les hauteurs du baromètre ordinaire non réduites, ou bien les valeurs de $\beta+(q-e)\beta$. On voit que le barographe indiquait la hauteur *apparente* du baromètre affectée de l'erreur $(q-e)\beta$. Les observations qui ont été publiées par M. Wild montrent également que le

baromètre à peson de Berne est affecté d'une erreur de température qui dépasse 1 millimètre pour 10 degrés.

Nous allons encore chercher l'influence de la température dans le cas où le contre-poids F plonge dans la cuvette et supporte une poussée variable $\zeta$. Les équations de l'équilibre sont ici :

$$\begin{cases} T + M - Z + \zeta = F, \\ Q - M + Z + \zeta = V, \end{cases}$$

d'où

$$T + Q - F = V - 2\zeta.$$

Le volume $V - 2\zeta$ est celui d'une masse constante, et se dilate de $q\,(V - 2\zeta)$. Si d'abord l'appareil entier, avec les liquides, se dilate d'une fraction $3e$, il reste semblable à lui-même, et rien ne se déplace. Le volume $V - 2\zeta$ se dilate ensuite de $(q - 3e)(V - 2\zeta)$, et il faut que cette quantité soit égale aux accroissements qui résultent d'une élévation du niveau E et d'une émersion $p'$ du cylindre F; donc

$$-En + 2B'p' = (q - 3e)(V - 2\zeta),$$

en prenant $n$ positif comme abaissement, négatif comme élévation. Ensuite, l'égalité $Z - \zeta = M + T - F$ donne

$$-(C - B)p + B'p' = (q - e)\beta C + (q - 3e)(T - F) = C\mu.$$

En même temps, $p = \delta - n$, $p' = \delta + n$, comme auparavant. Les équations linéaires qui déterminent $\delta$ et $n$ seraient les mêmes que nous avons déjà résolues, si on remplaçait $\mu$ par $m$ et si l'on faisait $V - 2\zeta = 0$. Il s'ensuit que les nouvelles valeurs auront le même dénominateur que les anciennes, et que les numératurs seront augmentés d'un terme multiplié par $V - 2\zeta$. On trouve aisément que le numérateur de $\delta$ devient

$$C\mu(E - 2B') + (B' + C - B)(q - 3e)(V - 2\zeta),$$

celui du déplacement $\delta$, qui correspond a une pression $m$,

étant

$$Cm\,(E - 2B');$$

il s'ensuit que l'erreur de température s'exprime par la pression apparente

$$\tau = \mu + \frac{B' + C - B}{C(E - 2B')}(q - 3e)(V - 2\zeta)$$
$$= (q - e)\,\beta + (q - 3e)\left[\frac{T - F}{C} + \frac{B' + C - B}{C}\,\frac{V - 2\zeta}{E - 2B'}\right].$$

Pour diminuer cette correction, il faut faire la surface E très-grande.

Dans le cas déjà traité, où le contre-poids F plonge dans un vase séparé, on peut tenir compte de la température en ajoutant à $m$ la quantité $\tau$ déterminée plus haut, et en prenant $f = \frac{B'}{E' - B'}[E'\partial - Q'(q - 3e)]$, où Q′ signifie le volume de mercure que renferme le vase E′. La correction totale est donc

$$\tau + (q - 3e)\,\frac{Q'}{\varpi_0}\,\frac{B'}{E' - B'}.$$

On peut aussi, pour avoir un contre-poids variable, suspendre le vase E′ à la balance et y faire plonger le cylindre B′ soutenu par un support. Dans ce cas, le second terme de la correction devient négatif, et l'on peut choisir les dimensions de manière à compenser les effets de la température. Il suffit pour cela que

$$\frac{q - e}{q - 3e}\,\beta + \frac{T - F}{C} + \frac{C - B}{C}\,\frac{V}{E} - \frac{B'}{E' - B'}\,\frac{Q'}{\varpi_0} = 0,$$

ou bien, en désignant par $\alpha$ le rapport $m : \partial$ déterminé plus haut, que

$$89^{mm} + \frac{T - F}{C} + \frac{C - B}{C}\,\frac{V}{E} = \left(\frac{C - B}{C} + \alpha\right)\frac{Q'}{E'}.$$

Cette condition pourrait se réaliser à l'aide d'une quantité relativement petite de liquide, surtout si l'on employait

un tube de verre au lieu d'un tube de métal. Il faudrait s'arranger de manière que F fût plus grand que T (le poids F est ici égal à Q', plus la poussée qui a lieu dans le vase suspendu), et faire E aussi grande que possible. On pourrait aussi obtenir la compensation en rendant mobiles la cuvette E et le contre-poids B'.

J'arrête ici ces recherches théoriques; peut-être seront-elles de quelque utilité aux personnes qui voudront s'occuper de la construction des baromètres statiques.

## SUR LA PRÉSENCE DE L'OZONE DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE;

Par M. SCHÖNBEIN.

La question de savoir si, parmi les corps qui composent habituellement l'air atmosphérique, se trouve l'ozone, me paraît de nature à intéresser les chimistes, les physiologistes et les médecins. Il peut être d'autant plus utile de traiter ce sujet ici, qu'il existe encore actuellement des chimistes qui mettent en doute l'existence de l'ozone dans l'atmosphère, et que quelques-uns vont même jusqu'à la nier.

Je suis porté à croire cependant qu'il n'y a plus une personne instruite qui puisse méconnaître les changements d'état que l'oxygène éprouve sous l'influence de différentes causes, et spécialement sous celle de l'électricité, changements qui modifient profondément les propriétés de ce gaz; c'est ainsi que d'inodore qu'il est habituellement, l'oxygène devient odorant, qu'il détermine l'inflammation de la membrane muqueuse des voies aériennes, qu'il acquiert la propriété d'oxyder les corps, et particulièrement le pouvoir de séparer l'iode de l'iodure de potassium, propriétés qu'il ne possède pas à l'état passif.

Il est admis par tous les hommes de science que des décharges électriques plus ou moins fortes ont lieu con-

stamment dans l'atmosphère, et comme ces décharges ne peuvent avoir lieu sans faire subir à l'oxygène de l'air une modification, il est permis d'admettre que dans l'oxygène de cet air il se forme plus ou moins d'ozone. Il en est de même lors de l'émission de l'électricité par les pointes d'une machine électrique; le phénomène est alors rendu sensible à nos sens par l'odeur qui se développe.

Ces faits m'ont conduit à conclure que l'ozone constitue une des parties intégrantes de l'atmosphère, et qu'il y détermine des phénomènes d'oxydation qui ne s'opéreraient pas sans lui et que ne peut produire l'oxygène ordinaire. Si ma manière de voir est exacte, le papier préparé avec l'amidon et l'iodure de potassium, en raison de sa grande sensibilité au contact de l'oxygène ozoné, doit bleuir promptement sous l'influence de cet agent, lors même qu'il se trouverait en très-faible quantité dans l'atmosphère, à la condition toutefois qu'il y aurait un peu d'humidité et que l'air aurait pu agir pendant un temps suffisamment long sur le papier.

Cette coloration se produit en effet constamment, ainsi que le démontrent d'innombrables expériences faites dans toutes les parties du monde et sur les différentes mers. Mais comme ce même papier d'iodure d'amidon peut brunir ou bleuir sous l'influence de divers agents gazéiformes, tels que les vapeurs d'acide hyponitrique, de chlore ou de brome, on pourrait dire ou même croire que la cause de cette coloration peut être attribuée à un corps autre que l'ozone; c'est précisément cette possibilité qui a fourni à certains chimistes un prétexte pour douter de la présence de l'ozone dans l'atmosphère, bien qu'ils ne pussent pas expliquer à quel agent il fallait attribuer cette coloration.

On a souvent parlé, il est vrai, de l'acide hyponitrique, et quelquefois de l'acide nitrique (1), comme devant être la cause probable de la coloration du papier ioduré et ami-

(1) L'acide nitrique étendu d'une grande quantité d'eau ne produit pas cet effet.

donné. Nous savons, en effet, que le passage d'étincelles électriques dans l'air atmosphérique suffit pour former, outre l'ozone, un peu d'acide hyponitrique, et que, quelle que soit la faible quantité de cet acide relativement à l'immensité de l'atmosphère aérienne, elle pourrait cependant agir sur le papier réactif, à la condition qu'il serait exposé à l'air assez longtemps pour produire un effet égal à celui qui serait déterminé par l'ozone en semblables circonstances. Comme, d'après mes expériences, j'ai constaté qu'une minime quantité d'acide hyponitrique suffit pour donner à l'eau la propriété de bleuir fortement l'amidon ioduré, on pourrait croire que l'eau tombant de l'atmosphère, après un violent orage, devrait avoir la propriété de bleuir le papier amidonné et ioduré, et indiquer par cela même la présence de l'acide hyponitrique libre dans l'atmosphère.

Il n'existe peut-être point de chimiste qui ait analysé et étudié l'eau de pluie plus fréquemment que moi, surtout après les orages. Cependant je n'ai jamais rencontré d'eau pluviale capable de colorer par elle-même, à un degré quelconque, aussi faible qu'on puisse le supposer, le papier d'iodure de potassium amidonné et de rougir le papier de tournesol, bien que, en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique étendu, j'aie constaté que cette même eau atmosphérique peut colorer l'iodure d'amidon, ce qui s'explique aisément parce que cet acide, en s'emparant de la base des nitrites ou des nitrates, met en liberté l'acide nitreux qui colore l'iodure d'amidon.

Pour s'expliquer la présence des sels ammoniacaux, et spécialement du nitrate d'ammoniaque, dans les eaux de pluie, trouvés par Liebig et par d'autres chimistes, il faut se rappeler que la putréfaction des matières organiques azotées dégage de l'ammoniaque qui s'unit à l'acide carbonique existant à la surface de la terre, et forme du carbonate d'ammoniaque qui, à cause de sa volatilité, se répand

en partie dans l'air, où il se transforme en nitrite et en nitrate avec l'acide hyponitrique produit sous l'influence des décharges électriques de l'atmosphère : or, ces sels étant très-solubles, sont ramenés par la pluie à la surface de la terre, phénomène qui explique comment il ne peut pas se trouver d'acide hyponitrique libre dans l'atmosphère. Puisque ni les nitrites ni les nitrates ne possèdent par eux-mêmes la propriété de décomposer l'iodure de potassium, il s'ensuit que ces sels, lors même qu'ils existeraient en très-grande quantité dans l'air, ne pourraient pas agir sur le papier réactif.

Toutefois, on peut admettre que, dans quelques cas excessivement rares, et sous l'influence de décharges violentes d'électricité, l'eau d'orage pourrait contenir assez d'acide hyponitrique $NO^4$, par suite d'une quantité insuffisante d'ammoniaque dans l'atmosphère, pour bleuir par elle-même l'iodure de potassium et agir alors comme acide, mais cette circonstance est extrêmement rare.

Quoi qu'il en soit de la formation de cet acide hyponitrique dans l'atmosphère, il est certain qu'il se produit constamment, sous l'influence des courants de l'air libre, une oxydation qui, certainement, ne peut être attribuée à l'acide hypoazotique.

J'ai démontré, depuis plusieurs années, que l'oxygène ordinaire est sans action sur le protoxyde de thallium, $TlO$, tandis que l'oxygène ozoné se combine rapidement avec cet oxyde pour former du peroxyde de thallium, $TlO^3$, qui est brun ; il en résulte que du papier, qui a été trempé dans une dissolution de protoxyde de thallium et qu'on expose à l'air libre, fait passer rapidement cet oxyde à l'état de peroxyde brun. Ainsi, le papier trempé dans la dissolution de protoxyde de thallium brunissant à l'air libre et dans l'oxygène ozoné artificiellement, démontre l'identité de l'agent qui produit cette coloration.

Ces expériences me déterminèrent à recommander ce

papier comme un réactif très-sensible de l'ozone, mais je fis observer en même temps que, lorsque l'acide carbonique est uni à du protoxyde de thallium, et forme ainsi un carbonate de protoxyde de thallium, la transformation en oxyde brun $TlO^3$ est beaucoup plus lente que lorsque le papier est trempé dans une dissolution de protoxyde de thallium $TlO$.

L'influence de l'acide hypoazotique sur le papier de protoxyde de thallium est complétement nulle, quant à la couleur, quel que soit le temps pendant lequel on le laisse exposé aux vapeurs de cet acide, ce qui s'explique aisément, car l'acide transforme l'oxyde en protonitrite ou en nitrate de thallium incolore. Ainsi, quelque considérable que soit la quantité d'acide hyponitrique répandu dans l'atmosphère, jamais le papier ne brunira parce qu'il ne se formera pas de peroxyde de thallium ($TlO^3$).

Si des bandes de papier trempées dans la dissolution de protoxyde de thallium sont mises dans des flacons d'oxygène pur ou provenant de l'atmosphère, elles restent blanches, quel que soit le temps pendant lequel elles y séjournent; il en est de même pour le papier ioduré et amidonné, jamais il ne bleuit ni ne brunit. J'ai fait aussi de nombreuses expériences qui ont démontré que le papier imbibé de protoxyde de thallium, exposé à l'influence de l'air libre, brunit plus ou moins vite, et que cette coloration marche de concert avec celle du papier ioduré et amidonné. Il faut cependant faire remarquer que la coloration de ce dernier papier devient visible plus promptement que celle du papier trempé dans la dissolution d'oxyde de thallium, ce qui s'explique par la plus grande intensité de coloration de l'iodure relativement à celle de la dissolution de protoxyde de thallium. Ainsi, le papier ioduré et amidonné peut donner en quelques heures, en l'humectant un peu, une couleur d'un bleu foncé, tandis que les bandes de papier imbibées de la dissolution de protoxyde de thallium ne brunissent qu'après dix-huit et vingt-quatre heures.

En s'appuyant sur ce qui précède, il ne doit plus rester de doute que la coloration du papier ioduré et amidonné est due à un agent chimique de l'atmosphère qui met l'iode en liberté.

Mais, en ce qui concerne le brunissement du papier trempé dans une dissolution de protoxyde de thallium, on pourrait se demander si cette coloration ne proviendrait pas d'une petite quantité de sulfure de thallium produit par la présence de l'hydrogène sulfuré, HS, dans l'atmosphère. Cette objection est détruite par ce fait que le papier ioduré et amidonné bleuit dans l'air où le papier imbibé de la dissolution de protoxyde de thallium brunit; en outre, des bandes de papier trempées dans une dissolution d'un sel de plomb restent parfaitement blanches, tandis que celles mouillées avec une dissolution de protoxyde de thallium brunissent.

Ajoutons encore qu'il y a des faits positifs qui établissent avec certitude la nature de la matière colorante du papier de protoxyde de thallium.

J'ai démontré, en effet, il y a plusieurs années, que l'oxyde brun de thallium bleuit rapidement la teinture de gaïac et qu'il se décolore en le plongeant dans de l'eau oxygénée, $HO^2$; dans ce cas il y a dégagement d'oxygène, le papier se décolore, et le peroxyde de thallium revient à l'état de protoxyde.

J'ai indiqué également que, par l'action de l'acide sulfurique étendu, le papier ioduré et amidonné bleuit rapidement lorsqu'il est en contact avec de l'oxyde thallique, $TlO^3$. Le même phénomène se produit avec les bandes de papier préalablement imbibées d'une dissolution de protoxyde de thallium et exposées suffisamment longtemps à l'action de l'air libre; ces mêmes bandes colorent en bleu la teinture de gaïac et sont décolorées par le peroxyde d'hydrogène.

Tous ces phénomènes, qui s'expliquent facilement, prouvent que la coloration brune du papier provient du peroxyde de thallium; en effet, l'oxygène ordinaire ne pouvant pas

transformer le protoxyde $TlO$ en peroxyde $TlO^3$, il faut nécessairement admettre qu'il existe dans l'atmosphère un agent oxydant de nature spéciale.

Les deux phénomènes, séparation de l'iode de l'iodure de potassium et transformation du protoxyde de thallium en oxyde brun, sont du même ordre, et il est plus que vraisemblable que ces deux effets sont dus à des causes identiques. Considérant, en outre, qu'il est impossible que l'acide hyponitrique puisse changer le protoxyde de thallium en peroxyde, on est nécessairement conduit à admettre que le bleuissement du papier ioduré et amidonné, c'est-à-dire la séparation de l'iode, ne peut être opérée par ce même acide.

Parmi les agents qui pourraient opérer ces deux effets, c'est-à-dire bleuir le papier ioduré et amidonné et brunir le papier imbibé de la dissolution de protoxyde de thallium $TlO$, il ne reste plus que le chlore et le brome. Mais si nous remarquons que le chlore et le brome ne se trouvent jamais à l'état de liberté sur la terre, mais toujours combinés avec d'autres corps, il est impossible qu'ils se trouvent dans l'atmosphère; il n'existe d'ailleurs aucun fait, à ma connaissance, pouvant faire soupçonner la présence de ces corps en liberté dans l'air atmosphérique, et personne n'a encore risqué, même de loin, une pareille supposition. Aussi n'existe-t-il pas un seul chimiste qui voudrait s'appuyer sur cette même supposition pour avancer que la coloration des papiers réactifs dans l'atmosphère libre puisse servir de preuve de la présence du chlore ou du brome dans l'atmosphère et comme en faisant partie régulière et intégrante.

Lors même qu'on ne connaîtrait pas encore les modifications éprouvées par l'oxygène sous l'influence des décharges électriques, lors même que l'existence de l'ozone serait encore un fait entièrement ignoré, on serait amené à attribuer les effets d'oxydation produits dans l'air atmosphé-

rique sur l'iodure de potassium et sur le protoxyde de thallium à une substance inconnue, à un agent oxygéné, plutôt qu'au chlore ou au brome. Nous ne sommes pas aujourd'hui dans cet état d'ignorance, puisque nous savons que l'oxygène ordinaire acquiert, sous la seule action de l'électricité, une puissance telle que, malgré le froid, il dédouble l'iodure de potassium en en séparant l'iode et qu'il transforme le protoxyde de thallium en peroxyde; qu'en outre il produit une foule d'effets d'oxydation que l'oxygène non électrisé est incapable de déterminer.

C'est cet oxygène devenu actif que j'ai appelé *ozone* à cause de son odeur.

Ceux qui ne contestent point que l'oxygène ordinaire passe à l'état d'ozone sous l'action de l'électricité, doivent nécessairement m'accorder que dans l'atmosphère où il existe constamment de l'oxygène, il doit également se former de l'ozone sous l'influence des décharges électriques, et comme cet ozone atmosphérique possède toutes les propriétés de l'ozone préparé artificiellement, notamment celle de bleuir le papier ioduré et amidonné, et de transformer le protoxyde de thallium en peroxyde, il me semble qu'on s'égarerait en cherchant au loin ce qu'on a sous la main et en voulant attribuer les phénomènes d'oxydation au chlore ou au brome libres dans l'atmosphère.

Quant à ceux qui croient avoir des raisons suffisantes pour contester l'existence de l'ozone et tous les faits qui s'y rattachent, et qui veulent transporter dans l'atmosphère le chlore et le brome, ils sont parfaitement libres de mettre à la place des faits les plus vraisemblables les choses les plus invraisemblables. En ce qui me concerne, je regarde la présence constante dans l'atmosphère d'une faible quantité d'ozone fondée non-seulement sur des principes théoriques, mais établie aussi par des faits et des expériences aussi positifs que ceux indiquant la présence de l'acide carbonique et de l'eau dans l'atmosphère.

Mais si, comme nous l'admettons, l'ozone constitue une partie intégrante et régulière de l'atmosphère, il s'ensuit que, par suite de son pouvoir éminemment oxydant, il doit agir chimiquement sur les gaz et les vapeurs oxydables qui proviennent des substances terrestres : or il est connu que pendant la putréfaction des matières organiques azotées, il se dégage des substances d'une odeur désagréable, qui se répandent dans l'atmosphère, dont on ne connaît pas encore bien la véritable nature chimique, mais qu'on sait pouvoir être détruites par l'action des agents oxydants, notamment par les permanganates, les hypochlorites, etc.

D'après mes expériences, cette propriété oxydante appartient aussi à l'ozone artificiel, ce qui m'a conduit, depuis longtemps, à attribuer la même propriété à l'ozone atmosphérique; en effet, il détruit aussi les miasmes répandus dans l'atmosphère.

Nous ne pouvons pas dire encore avec certitude comment les gaz provenant de la putréfaction des matières organiques azotées compromettent la santé, mais ce qu'on peut affirmer, c'est qu'une atmosphère pure est évidemment plus saine que celle qui contient des miasmes; à ce point de vue on peut déjà admettre que la présence de l'ozone serait d'un puissant secours pour opérer la purification de l'air.

Il est également possible que l'ozone détruise, par suite de l'oxydation prompte qu'il détermine, les animalcules invisibles qui se trouvent dans l'atmosphère, ce qui se comprend aisément puisque de petits animaux, comme une souris par exemple, succombent pour avoir respiré une faible quantité d'ozone. Dans ces derniers temps, des travaux intéressants ont agrandi la somme de nos connaissances médicales; ils ont eu pour but de démontrer que certaines maladies sont occasionnées par de très-petits animalcules qui s'introduiraient dans l'intérieur du corps par les voies respiratoires : s'il en est ainsi, on conçoit que nous

avons intérêt à savoir si l'air contient plus ou moins d'ozone.

Un de mes anciens auditeurs, M. Scharr, de Berne, m'a communiqué dernièrement une observation qu'il a faite et qui m'intéresse vivement : les infusoires, m'écrit-il, sont tués immédiatement par le contact des substances ozonées ainsi que par les permanganates et les hypochlorites ; et cet effet, ainsi que le remarque fort bien l'expérimentateur, est dû à l'action de l'oxygène actif sur les matières albumineuses contenues dans ces animalcules. Mais je n'ai pas répété moi-même ces expériences.

Par ces motifs la présence de l'ozone dans l'atmosphère doit intéresser les physiologistes et les médecins. Il n'est point invraisemblable, en effet, que l'ozone de l'air doive agir sur l'organisme des animaux, et spécialement sur celui de l'homme; on remarque, lorsqu'on respire l'ozone artificiel, qu'il irrite les membranes muqueuses des voies aériennes et en détermine quelquefois l'inflammation ; il ne serait donc pas impossible que l'excès d'ozone dans l'atmosphère produisît les mêmes effets. Cette question serait susceptible de longs développements, mais, étranger à la science médicale, je m'abstiens, laissant aux hommes spéciaux le soin de traiter ce sujet et de démontrer l'exactitude de ces suppositions. En ce qui me concerne, je tenais surtout à prouver aux médecins et aux physiologistes que l'ozone atmosphérique existe véritablement et que les doutes élevés à cet égard ne sont pas fondés.

Je reviens encore une fois aux papiers ozonoscopiques, pour faire remarquer surtout que la sensibilité du papier ioduré et amidonné surpasse celle du papier trempé dans la dissolution de protoxyde de thallium, principalement lorsqu'il s'agit de démontrer la présence de petites quantités d'ozone dans l'atmosphère. D'après mes observations antérieures, l'air atmosphérique qui contient un demi-millionième d'ozone manifeste encore une odeur sensible, et les

bandes de papier ioduré et amidonné bleuissent au bout de quelques minutes, tandis que le papier au protoxyde de thallium TlO, exposé au même air et dans les mêmes conditions, doit être maintenu à l'air bien plus longtemps avant d'être bruni d'une manière sensible.

Comme l'air atmosphérique, lors même qu'il bleuit le papier ioduré et amidonné en peu d'heures, ne possède aucune odeur, il s'ensuit qu'il doit contenir moins d'un demi-millionième d'ozone, et que le papier de thallium doit être exposé à l'air bien plus longtemps avant de brunir.

D'après mes observations personnelles, l'air atmosphérique est très-riche en ozone après de fortes chutes de neige; c'est à ce point que le papier ioduré et amidonné, légèrement humecté, peut bleuir fortement au bout d'une demi-heure.

Le 6 janvier 1867, la neige tomba avec abondance à Bâle et, par suite, il y eut une grande quantité d'ozone atmosphérique; aussi ce jour-là les bandes de papier de thallium ont-elles montré, en six heures, une faible coloration, mais très-apparente cependant, et il a suffi de les humecter avec un peu de teinture de gaïac pour les faire bleuir très-notablement : jamais je n'ai obtenu une coloration en aussi peu de temps.

Dans les circonstances météorologiques ordinaires, le papier de thallium doit être exposé à l'air libre pendant vingt-quatre heures et plus pour produire semblable coloration.

Je ne dois pas omettre de dire que le papier imbibé d'une dissolution du protoxyde de thallium peut, bien qu'il ait été exposé à l'air pendant un temps assez long, paraître complétement blanc, et contenir néanmoins suffisamment de peroyde de thallium pour bleuir très-sensiblement lorsqu'il est humecté par la teinture de gaïac. Ce dernier procédé rend plus sensible à la vue la véritable action de l'air atmosphérique sur ce papier.

Il résulte de ces données que la sensibilité du papier

réactif de thallium est notablement plus faible que celle du papier ioduré (1); circonstance qu'il faut signaler, car on doit admettre avec certitude que le bleuissement du papier ioduré et amidonné est dû à l'ozone atmosphérique et nullement à l'acide hypouitrique.

Il serait désirable, pour plusieurs motifs, qu'on pût trouver le moyen de déterminer facilement et d'une manière sûre la quantité d'ozone contenue dans l'atmosphère; mais ce désir est plus facile à exprimer qu'à accomplir : on en comprend aisément la raison, puisque nous savons que l'atmosphère la plus saturée contient à peine un millionième d'ozone. Si un semblable procédé analytique existait, il exigerait nécessairement une substance avide d'ozone et susceptible de se colorer par l'oxydation. Jusqu'au moment où semblable méthode sera découverte il faudra bien se contenter du papier ioduré et amidonné qui, en général, suffira pour indiquer la plus ou moins grande quantité d'ozone contenue dans l'atmosphère.

## SUR L'USAGE DES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES DANS LA MESURE DES TEMPÉRATURES;

Par M. François ROSSETTI,
Professeur de physique à l'Université de Padoue.

(Extrait.)

Le travail que M. Rossetti a publié a été déterminé par la demande que lui avait faite son collègue M. Pinali, directeur de la clinique médicale de Padoue, d'un instrument apte à mesurer avec précision la température d'un point quelconque de la surface cutanée. M. Rossetti eut recours

(1) Nous devons faire cette remarque que le papier de protoxyde de thallium serait plus sensible sous l'action de l'ozone atmosphérique, si l'acide carbonique de l'air ne transformait pas cet oxyde en carbonate, lequel passe plus lentement à l'état de peroxyde que le protoxyde.

aux courants engendrés par des couples thermo-électriques, et voulant fournir à son collègue un instrument de précision, il se proposa de rechercher :

1° La forme la plus convenable à donner aux couples thermo-électriques pour le but spécial qu'on lui avait proposé;

2° La nature des métaux qu'il fallait employer à cet effet;

3° De vérifier si les indications galvanométriques données par un couple thermo-électrique déterminé se conservent toujours comparables entre elles, afin qu'on puisse être sûr que, à une même différence de température entre les deux soudures, corresponde toujours un courant électrique de même intensité.

Le troisième point est très-important, et il a occupé beaucoup les physiciens; c'est sur ce point surtout que M. Rossetti a fixé son attention.

Dans mes recherches j'ai rencontré, dit l'auteur, les difficultés qui ont été signalées par d'autres expérimentateurs, et qui ont eu pour conséquence que cette méthode de mesurer les températures n'est guère adoptée. Ainsi M. Colin, qui a eu récemment le prix de l'Académie de France pour ses recherches sur la température des différentes parties de l'organisme animal, a fait usage de petits thermomètres à maxima de Walferdin.

M. Rossetti rappelle ce que M. Regnault a dit sur les inconvénients qui se rattachent à la mesure des températures par l'usage du galvanomètre et des couples thermo-électriques. Les inconvénients indiqués par M. Regnault se reproduisaient si souvent dans mes expériences, et d'une manière si remarquable, que je désespérais, dit M. Rossetti, d'atteindre désormais mon but. Il arriva plusieurs fois qu'après avoir placé au zéro l'aiguille du galvanomètre, si l'on faisait quelques déterminations d'intensité du courant produit par le couple thermo-électrique, l'aiguille même

ne revenait pas à sa première position d'équilibre, mais s'arrêtait en deçà, ou au delà du zéro, avec une déviation de deux, trois et même cinq degrés. Cependant rien, au moins en apparence, n'avait été changé; peut-être la cause provient-elle d'un changement survenu dans l'intensité magnétique des aiguilles partiellement compensées, changement qui aurait pour origine les variations du magnétisme terrestre (1). Quelle qu'en soit la cause, le fait existe, et a pour conséquence une grande incertitude dans la mesure de l'intensité des courants; de sorte que des mesures prises, non-seulement dans des jours différents, mais même à des heures différentes de la même journée, présentaient une différence notable.

M. Rossetti eut alors l'idée d'introduire entre le galvanomètre et le couple thermo-électrique un commutateur, qui permettait de faire traverser le fil du galvanomètre par le courant dirigé, successivement, suivant les deux directions, de sorte que l'aiguille déviait successivement à droite et à gauche du zéro, ou *vice versâ*. Il va sans dire qu'il fallait prendre, à chaque détermination, la moyenne arithmétique de deux lectures galvanométriques.

La simple interposition du commutateur produisit, dit M. Rossetti, une telle régularité dans les mesures galvanométriques, que les expériences faites après furent très-concordantes, et je puis assurer que, dans les limites de mes expériences, les mêmes différences entre les températures de deux soudures déterminent toujours un courant qui produit la même déviation moyenne au galvanomètre.

M. Rossetti ajoute encore quelques remarques sur le soin nécessaire dans ce genre d'expériences.

Une condition indispensable, dit-il, pour l'exactitude

---

(1) M. Rossetti se servait d'un galvanomètre à deux aiguilles partiellement compensées et très-sensibles, construit par M. Ruhmkorff. Le fil de la bobine était couvert avec de la soie blanche ; de sorte qu'il n'y avait pas à craindre l'inconvénient signalé par M. Tyndall.

des expériences, est la symétrie de l'appareil thermo-électrique dans toutes ses parties, soit par rapport à la qualité des réophores, soit relativement à la température des points successifs de contact, à l'exception bien entendu de la dissymétrie qui tient à la différence de température de deux soudures. A cet effet, il serait utile que le courant n'eût à parcourir que les deux métaux qui forment le couple; ce qu'on pourrait obtenir avec un couple thermo-électrique fer-cuivre, en plaçant le galvanomètre entre les deux extrémités libres du fil de cuivre.

Dans ce cas, le courant marche, en effet, en parcourant le fil de fer, de la soudure chaude à la soudure froide, puis, suivant le fil de cuivre de cette dernière dans le fil du galvanomètre qui est lui-même de cuivre, enfin il revient à la soudure chaude par le fil de cuivre qui réunit celle-ci au galvanomètre.

Il n'est pas possible de faire de même avec des couples formés par des métaux, différents tous les deux du fil du galvanomètre : il faut même ajouter que le fil de cuivre du galvanomètre aboutit presque toujours lui-même à deux boutons de cuivre jaune. Cependant rien n'empêche que les réophores soient en contact avec des métaux hétérogènes, pourvu que la symétrie subsiste.

Il faut donc que les points de contact des réophores avec les métaux hétérogènes soient très-loin des deux soudures, afin de ne pas ressentir l'influence de leurs températures différentes; ils doivent encore être très-près l'un de l'autre pour avoir une même température, afin de ne pas produire d'autres courants thermo-électriques qui changeraient l'effet du courant que l'on veut mesurer.

Le couple thermo-électrique bismuth-antimoine, quoique très-sensible, ne peut pas satisfaire à ces conditions; et par cette raison M. Rossetti l'exclut dans ses expériences.

Il limite ses recherches aux couples formés par des fils, et notamment aux trois couples fer-cuivre, fer-packfong,

acier-packfong. Il étudie la forme la plus convenable de soudure pour le but général qu'il s'était proposé.

Il distingue aussi le couple à éléments séparés et le couple à éléments réunis.

Il donne des tableaux de ses expériences; ces tableaux lui ont servi à calculer une table de relation entre les déviations galvanométriques et les différences de température des deux soudures, et à construire les courbes représentant ces relations. Les tables et les courbes démontrent que, pour une même différence de température, le couple fer-packfong produit une déviation double de celle que produit le couple fer-cuivre.

Ainsi un degré du galvanomètre dont il se servait représente $\frac{1}{5}$ de degré de température dans le couple fer-cuivre, et $\frac{1}{10}$ de degré dans le couple fer-packfong.

En disposant convenablement ces deux couples et en faisant varier la température de leurs soudures respectives, M. Rossetti put constater le fait que M. Regnault a découvert, c'est-à-dire que les mêmes accroissements de différence dans la température de deux soudures ne produisent pas les mêmes accroissements d'intensité dans les courants engendrés; mais qu'au contraire ces accroissements vont en diminuant successivement.

M. Rossetti rapporte à la fin de sa brochure quelques déterminations de températures faites dans la Clinique de Padoue. Nous en rapporterons une seule. Il s'agit d'une femme affectée de fièvre typhoïde :

| | |
|---|---|
| Température à l'aisselle.......... | 39°,05 C. |
| » de la main gauche.... | 38,45 |
| » du pied gauche...... | 36,70 |
| » du front............ | 37,95 |
| » de la joue gauche..... | 37,95 |
| » de la joue droite, qui était injectée de sang. | 39,95 |
| Température de la salle.......... | 15,00 |

# SUR L'EXPRESSION ÉNERGIE POTENTIELLE ET SUR LA DÉFINITION DES QUANTITÉS PHYSIQUES;

PAR M. W.-J. MACQUORN RANKINE (1).

(Traduit par M. MASCART.)

Dans un essai *sur l'origine de la force,* qui parut il y a quelque temps déjà dans la *Revue de Quinzaine*, et qui a été réimprimé récemment dans un volume intitulé : *Lectures familières sur des questions scientifiques,* sir John Herschel émet l'opinion que l'expression *énergie potentielle* est « malheureuse, d'autant plus qu'elle conduit à substituer une vérité évidente à l'énoncé d'un grand fait dynamique ». (*Lectures familières,* p. 469.)

Il n'est pas ici question de la réalité de la classe de relations entre les corps à laquelle s'applique cette expression, ni d'aucun fait concernant ces relations, mais de la convenance et de la propriété des termes. C'est là un genre de question sur laquelle l'opinion d'un homme de grande autorité a beaucoup d'importance, et quand une objection sur la propriété d'un terme provient d'un auteur qui n'est pas moins éminent comme philosophe que comme savant, et dont l'habileté dans l'art d'exprimer les idées scientifiques par un langage clair est tout à fait sans égale, c'est un devoir pour ceux qui emploient ce terme d'examiner avec soin leurs raisons d'en agir ainsi.

Comme l'expression *énergie potentielle,* si généralement employée aujourd'hui par les physiciens, a été proposée par moi dans un Mémoire *sur la loi générale de la transformation de l'énergie* (2), lu à la Société philosophique de

(1) *Philosophical Magazine,* février 1867, p. 88.

(2) L'effet de la présence d'une certaine quantité d'énergie actuelle est le même que la somme des effets de l'énergie actuelle et de l'énergie potentielle dans lesquelles elle peut se transformer.

Glasgow, le 5 janvier 1853, il me semble que la remarque de sir John Herschel m'oblige à expliquer les motifs qui m'ont conduit, après mûre réflexion, a adopter cette expression pour désigner toutes ces relations entre les corps ou les particules des corps qui consistent dans le pouvoir d'effectuer un travail, relations qui dépendent de leurs dispositions relatives.

L'espèce de quantité dont il est ici question a été envisagée dans la trente-neuvième proposition des *Principes* de Newton, mais elle y est représentée par l'aire d'une figure ou seulement par des symboles, sans être désignée par un nom; tel est aussi le cas de plusieurs ouvrages de mathématiques postérieurs.

En appliquant le mot *force* à cette quantité, on s'expose à l'objection que, tandis que la *force* est prise dans le sens défini par Newton « *vix motrix* », le pouvoir d'effectuer un travail n'est pas seulement une force, mais une force multipliée par un espace. Donner au mot *force* cette signification, c'est donc désigner un produit par le nom qui appartient en propre à l'un des facteurs, et ajouter encore à la confusion qui s'est manifestée tant de fois par l'emploi de ce mot dans un sens équivoque.

Le mot *puissance,* qui à première vue paraît bien choisi, a déjà été employé en mécanique au moins dans trois sens différents : d'abord, la puissance d'une machine, signifiant la quantité de travail qu'elle effectue, et étant le produit d'une force par un espace divisé par un temps; ensuite, la puissance, dans le sens d'effort ou de pression, qu'exerce une machine; et, en troisième lieu, *puissances mécaniques*, signifiant certaines machines élémentaires. Ainsi la *puissance* donne lieu aux mêmes objections que la *force*.

Vers le commencement de ce siècle, le mot *énergie* a été substitué par le D[r] Thomas Young à *force vive*, pour désigner la capacité d'effectuer un travail due à la vitesse, et, par extension, le même mot a été appliqué plus récemment

par sir William Thomson, à la capacité de nature quelconque d'effectuer un travail. Il ne peut y avoir aucun doute sur la convenance particulière du mot *énergie* pour cet objet; car non-seulement la signification qu'on lui donne s'accorde parfaitement avec l'étymologie ἐνέργεια, mais le mot *énergie* n'a jamais eu d'autre sens dans les ouvrages scientifiques précis; il n'y a donc à craindre aucune équivoque.

J'ai donc pensé que ce qui restait à faire c'était de qualifier le mot *énergie* par un adjectif convenablement choisi, afin d'établir une distinction entre l'énergie de mouvement et l'énergie de configuration. L'antithèse des deux adjectifs bien connus *actuel* et *potentiel* paraît exactement remplir cette condition; j'ai donc proposé les expressions *énergie actuelle* et *énergie potentielle* dans le Mémoire auquel j'ai déjà renvoyé (1).

Ce qui m'encourage à persévérer dans l'emploi de ces expressions, c'est qu'elles furent immédiatement approuvées et adoptées par sir William Thomson, circonstance à laquelle j'attribue en grande partie l'extension rapide de leur usage en quatorze ans, période si courte dans l'histoire de la science (2). Feu le professeur Baden Powel me fit aussi l'honneur de me donner son assentiment d'une manière formelle.

Pendant quelques années j'ignorai que l'idée d'une expression équivalente à l'*énergie potentielle*, dans son sens purement mécanique, était déjà venue à Carnot qui, dans un essai sur les machines en général, employa les termes *force vive virtuelle,* dont l'*énergie potentielle* peut être considérée comme une traduction littérale. Cette coïnci-

---

(1) Le *potentiel* ou *fonction potentielle* de Green est une quantité homogène avec la forme de l'énergie potentielle, mais de signe algébrique contraire.

(2) Sir William Thomson et le professeur Tait ont dernièrement remplacé le mot *actuel* par *cinétique.*

dence montre combien l'expression *énergie potentielle* ou toute autre équivalente se présente naturellement, quand on cherche à exprimer ce pouvoir d'effectuer un travail qui est dû à la configuration et non au mouvement.

Après avoir exposé les motifs qui m'ont amené à proposer l'emploi de l'*énergie potentielle*, j'ai maintenant à présenter quelques observations sur l'objection élevée contre cette expression par sir John Herschel, « qu'elle conduit à substituer une vérité évidente à un grand fait dynamique. »

Il faut bien admettre que l'emploi de l'expression *énergie potentielle* tend jusqu'à un certain point à donner à l'établissement de la loi de la conservation de l'énergie l'*apparence* d'une vérité évidente. Il me semble cependant que ce résultat est inévitable quand on désigne des relations physiques par des mots choisis spécialement pour exprimer les propriétés de ces relations, ou, ce qui virtuellement revient au même, quand on donne une définition précise et complète des termes de physique. Désignons par A et B certaines relations que l'on peut concevoir et qui soient définies complétement et avec précision ; il résulte alors de la définition que A et B sont liés ensemble d'une certaine manière. Cette proposition a l'apparence d'une vérité évidente et elle est virtuellement comprise dans les définitions. Mais il n'y a pas là de cercle vicieux, car, lorsqu'aux définitions sont joints les deux faits démontrés par l'expérience et l'observation, qu'il y a des relations entre des corps réels correspondant à la définition de A, et qu'il y a aussi des relations entre des corps réels correspondant à la définition de B, alors la proposition relative à une liaison entre A et B devient non pas simplement une vérité évidente, mais un fait physique. Dans le cas actuel, par exemple, l'*énergie actuelle* et l'*énergie potentielle* sont définies de telle sorte qu'il résulte des définitions que ce qu'un corps ou un système de corps gagnent d'énergie sous une forme par leurs actions mutuelles, ils le perdent sous l'autre

forme; en d'autres termes, que la somme des énergies actuelle et potentielle est *conservée*. Cette proposition paraît évidente; mais, quand il est démontré par l'expérience et l'observation qu'il y a entre les corps réels des relations qui s'acordent avec les définitions de l'*énergie actuelle* et de l'*énergie potentielle*, ce qui tout à l'heure eût été une vérité évidente devient un fait.

Une définition ne peut être ni vraie, ni fausse; car elle n'affirme rien, mais dit seulement : « j'emploie tel mot ou telle expression dans tel sens, » mais elle peut être *réelle* ou *fictive* (fantastic), suivant que la description qu'elle contient correspond ou non à des objets et à des phénomènes réels; et lorsqu'à l'aide de l'expérience et de l'observation on a posé une série de définitions qui sont réelles, précises et complètes, l'emploi des termes ainsi définis donne inévitablement à un fait physique l'apparence d'une vérité évidente.

Dans le cas des *quantités* physiques en particulier, la définition implique une règle pour mesurer la quantité; et, ce qui prouve la réalité de la définition, c'est qu'en appliquant la règle à la même quantité dans différentes circonstances, on obtient des résultats constants, ce qui n'aurait pas lieu si la définition était fictive; il en résulte que les définitions d'une série de quantités physiques impliquent des relations mathématiques entre ces quantités; quand on les exprime sous forme de propositions et qu'on les compare avec les définitions, ces relations ont l'air de vérités évidentes et elles sont en même temps des établissements de faits.

Pour expliquer les principes qui précèdent, on peut montrer qu'il y a une série de définitions de la mesure du temps, de la force et de la masse qui donnent aux lois du mouvement l'apparence de vérités évidentes; ainsi :

I. Appelons *temps égaux* des temps pendant lesquels un corps en mouvement décrit des espaces égaux quand il n'est

soumis à aucune force. La réalité de cette définition est démontrée par le fait que des temps reconnus égaux quand on les compare au moyen du mouvement libre d'un corps, sont égaux quand on les compare au moyen du mouvement libre d'un autre corps quelconque. Si la définition était fictive, des temps pourraient être égaux quand ils seraient mesurés par le mouvement libre d'un corps, et inégaux quand ils seraient mesurés par celui d'un autre.

II. Appelons *force* une relation entre deux corps telle, que leur vitesse relative change ou tende à changer en grandeur ou en direction, ou des deux manières à la fois; appelons *forces égales* celles qui agissent quand la vitesse relative de deux corps donnés éprouve des changements égaux en des temps égaux. La réalité de cette définition est démontrée par le fait que les mesures comparatives des forces faites à des intervalles de temps différents sont concordantes, ce qui n'aurait pas lieu si la définition était fictive.

III. Appelons *masse* d'un corps une quantité inversement proportionnelle au changement de vitesse imprimé à ce corps en un temps donné par une force donnée. La réalité de cette définition est démontrée par le fait que l'expérience attribue toujours au rapport des masses de deux corps la même valeur quand ces masses sont comparées au moyen des vitesses qui leur sont imprimées par des forces différentes agissant dans des temps différents, et que ce rapport est encore le même quand on mesure chacune des masses comme un tout, ou comme la somme d'une série de parties.

Si on considère ces définitions comme purement nominales, sans rapport avec la réalité, les lois du mouvement prennent la forme d'identités de langage; mais si l'expérience et l'observation nous apprennent qu'il y a entre des corps réels et des événements réels, des relations perma-

nentes correspondant aux définitions, ces identités apparentes deviennent des établissements de faits.

Un des principaux objets de la physique mathématique est de reconnaître, au moyen de l'expérience et de l'observation, quelles sont les quantités ou les fonctions physiques qui *se conservent*. Ces quantités ou fonctions sont, par exemple :

I. La *masse* de chaque particule de matière, qui se conserve en tout temps et dans toute circonstance.

II. Le *moment résultant* (1) d'un corps ou d'un système de corps, qui se conserve tant que les forces intérieures agissent seules.

III. Le *moment angulaire résultant* d'un corps ou d'un système de corps, qui se conserve tant que les forces intérieures agissent seules (2).

IV. L'*énergie totale* d'un corps ou d'un système de corps, qui se conserve tant que les forces intérieures agissent seules.

V. La fonction *thermodynamique* (3), qui se conserve dans un corps tant qu'il ne reçoit ni ne dégage de chaleur.

En définissant des quantités physiques telles que celles-là, il est à peu près impossible, sinon tout à fait, de donner une définition qui n'implique pas la propriété de conservation ; de sorte que, quand on établit le fait de conservation, on paraît faire un cercle vicieux.

En résumé, il me semble que si l'établissement d'une loi physique a l'apparence d'une vérité évidente, bien loin d'y trouver matière à objection contre la définition d'un terme physique, on doit plutôt y voir la preuve qu'une définition ainsi posée est en stricte concordance avec la réalité.

---

(1) *La somme des quantités de mouvement ;* c'est le théorème de la *conservation du mouvement du centre de gravité.* (M.)

(2) C'est le théorème de la *conservation des aires.* (M.)

(3) *Voir*, pour la définition de cette fonction, *A Manual of steam engine ;* par W. J. Macquorn Rankine, p. 310. (M.)

# DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE EN COMBINAISON DANS LES BICARBONATES ET DANS LES EAUX NATURELLES A L'AIDE DU PROTOAZOTATE DE MERCURE;

Par M. A. BARTHÉLEMY,

Docteur ès sciences, Professeur de Physique au Lycée de Pau.

## § I.

Je vais d'abord établir ou rappeler les faits suivants :

1° *Action des azotates de sous-oxyde de mercure.* — Si l'on verse dans une dissolution étendue de bicarbonate alcalin ou alcalino-terreux du protoazotate de mercure, on obtient un précipité qui, blanc au début, ne tarde pas à virer au jaune orangé, et souvent au vert absinthe plus ou moins foncé.

Ce précipité est soluble dans un excès de réactif, dans l'acide sulfurique et azotique, dans les matières organiques, l'urine, etc.

Dans une dissolution de carbonate neutre le même réactif produit un précipité brun qui *prend une couleur verte plus ou moins foncée* lorsque le carbonate alcalin est mélangé de bicarbonate. Ce précipité brun est insoluble dans un excès de réactif.

En faisant passer dans la dissolution, avant de verser le protoazotate, un courant d'acide carbonique, que l'on peut produire simplement en soufflant, à l'aide d'un tube de verre, dans le liquide, on obtient la réaction précédente par la transformation du carbonate neutre en bicarbonate.

Le composé obtenu dans ce dernier cas est difficile à analyser parce qu'il se décompose rapidement par la chaleur ou même par la seule action de l'air et de la lumière. Dans l'obscurité il se maintient plus longtemps. Il m'a cependant été impossible de le dessécher, même à la tem-

pérature ordinaire, sans le décomposer. Au-dessus de 30 degrés il ne se produit pas.

J'ajouterai que si l'on fait bouillir une dissolution très-étendue de bicarbonate alcalin, elle donne le précipité noir, et que cette dissolution, abandonnée ensuite longtemps au contact de l'air, donne le précipité jaune.

Il en est de même des bicarbonates grillés à sec.

M. Rivot admet comme probable la formation d'un hydrocarbonate de mercure (1).

MM. Pelouze et Fremy donnent au carbonate formé la formule $Hg^2 O CO^2$ (2). D'après mes essais, ce carbonate laisserait déposer, en se décomposant, du bioxyde de mercure, et devrait alors prendre pour formule $Hg O CO^2$.

Le précipité noirâtre des carbonates neutres serait dû à ce que le carbonate non décomposé décompose le carbonate de mercure pour se transformer en bicarbonate, et met en liberté de l'oxyde de mercure. Cette réaction n'est pas généralement signalée, et semble avoir échappé à M. Rivot, si exact d'ordinaire.

Les colorations vertes plus ou moins foncées sont dues à la proportion plus ou moins grande de carbonate neutre mélangée au bicarbonate alcalin.

Ce qu'il faut constater surtout, c'est l'abondance du précipité pour de faibles quantités de bicarbonate, et sa solubilité très-nette dans un excès du réactif. Que l'on prenne 50 centimètres cubes d'une dissolution de $0^{gr},5$ de bicarbonate de potasse dans un litre d'eau distillée, et l'on verra le précipité se former et disparaître ensuite avec quelques gouttes de réactif concentré.

Ces réactions ne se produisent pas d'ailleurs dans l'eau pure saturée d'acide carbonique libre.

Le réactif est tellement sensible, qu'il suffit de tremper

(1) *Traité de Docimasie*, t. III, p. 583.

(2) *Traité de Chimie*, t. II, p. 295.

les doigts dans de l'eau distillée contenant quelques gouttes de protoazotate, pour la voir se troubler et jaunir. Il est vrai que les chlorures qui peuvent être attachés à la peau ajoutent leur effet à celui des carbonates. Ce n'est point là une simple décomposition du protoazotate, car l'effet cesse de se produire si on se lave avec soin les doigts à l'eau distillée. Cet effet est aussi sensible que la suspension du mouvement giratoire du camphre.

Je ferai remarquer, en terminant, que l'azotate d'argent produit dans les carbonates un précipité semblable, mais qui n'est pas soluble dans un excès d'azotate. Le carbonate d'argent ainsi formé est évidemment soluble dans les acides, ou plutôt décomposé par eux. Il m'est arrivé, avec certains cristaux d'azotate d'argent, d'obtenir un précipité jaune un peu soluble dans ces excès. Ces cristaux auraient-ils retenu un peu de mercure provenant de la préparation même de l'argent?

2° *Action du protoazotate de mercure sur les eaux naturelles.* — Si l'on verse goutte à goutte le réactif suffisamment étendu d'eau distillée dans une eau naturelle carbonatée, il se forme un précipité absinthe qui va en augmentant de teinte pour décroître ensuite et disparaître.

Comme il n'y a dans la nature que très-peu d'eaux dépourvues de carbonates, la réaction doit toujours se produire, pourvu que le réactif soit suffisamment étendu.

Dans les eaux qui ne contiennent que des quantités très-petites de chlorures (c'est un cas assez fréquent), l'eau reprend sa limpidité ou ne conserve qu'une légère teinte violette. C'est là une très-intéressante expérience que j'ai faite souvent dans mes cours.

Lorsque l'eau contient une quantité notable de chlorure, il faut verser avec soin le réactif pour produire la coloration jaune, qui disparaît pour s'arrêter à la teinte nacrée du protochlorure suspendu en petite proportion dans l'eau.

J'ai été tenté, lorsque cette réaction s'est présentée à moi pour la première fois, de l'attribuer, à cause de la teinte verte du précipité, à la présence accidentelle d'un iodure alcalin. Cependant j'ai dû reconnaître que le précipité d'iodure noircit comme celui du carbonate, mais disparaît ensuite. Il n'est soluble aussi que très-lentement dans un excès de réactif.

Voici d'ailleurs l'expérience qui m'a mis sur la voie de la vérité.

Quand on fait bouillir de l'eau naturelle contenant des carbonates, on obtient, après refroidissement, avec le protoazotate un précipité noir. Qu'on prenne un tube de verre et qu'on souffle dans une autre partie du même liquide, et l'on obtiendra le précipité jaune soluble. Le même résultat s'obtient en abandonnant l'eau bouillie au contact de l'air pendant plusieurs jours.

J'ajouterai pour l'eau du Nées une particularité remarquable. Bouillie, elle est d'abord fortement alcaline, et ramène au bleu la teinture rougie à l'acide azotique. Au bout de quelques jours d'exposition à l'air elle perd cette alcalinité.

3° *Du protoazotate de mercure.* — Cette combinaison a été étudiée par MM. Mitscherlich, H. Rose, Marignac. Dans ces derniers temps, M. Lefort a signalé cinq combinaisons de l'acide azotique avec le sous-oxyde de mercure.

On obtient ces combinaisons en faisant agir sur un excès de mercure de l'acide azotique étendu et froid. Il se forme des cristaux blancs de sous azotate, et il reste un liquide très-dense dont je me sers de préférence dans les expériences que je décrirai tout à l'heure, à cause de sa stabilité et de la grande simplicité de sa préparation.

Ce liquide rougit la teinture de tournesol, il laisse déposer, par le refroidissement ou l'évaporation à froid, des cristaux de protoazotate neutre. Par évaporation à froid ces cristaux se présentent sous forme de petites aiguilles

6.

appartenant au système monoblique, et qui affectent sur les parois du vase une disposition rayonnée. Lorsque le liquide n'est pas en présence d'un excès de mercure métallique, il se forme des cristaux d'azotate de bioxyde.

Les cristaux de protoazotate neutre sont solubles dans l'eau, et se décomposent sous son action en sous-azotate, qui se dépose, et azotate acide, qui reste en dissolution. Comme le sous-azotate est lui-même soluble dans l'acide azotique, cela revient à dire que la liqueur qui surnage les cristaux et l'excès de mercure est un azotate acide à composition stable dans les circonstances ordinaires.

J'ai conservé longtemps de cette liqueur en présence du mercure, et je n'ai vu se déposer aucun sel, même lorsqu'elle était très-étendue d'eau. L'excès de mercure dissout l'azotate de bioxyde qui pourrait se former :

$$Hg + HgO, AzO^5 = Hg^2O, AzO^5.$$

## § II.

### DU DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE EN COMBINAISON DANS LES EAUX NATURELLES.

L'acide carbonique joue un rôle trop important dans la nature pour qu'il n'y ait pas un grand intérêt à le doser directement dans les eaux. En effet, les carbonates forment toujours en poids la plus grande partie des substances solides que les eaux naturelles contiennent en dissolution. Ces carbonates doivent être à l'état de bicarbonate, puisque ceux de chaux et de magnésie neutres sont insolubles, et que d'autre part les carbonates alcalins mis en présence des bicarbonates de chaux et de magnésie les décomposent pour se bicarbonater.

Toutes les eaux naturelles contenant presque toujours un excès de bicarbonate de chaux, ceux de potasse et de soude devront être à l'état de bicarbonates.

Cet acide carbonique, dans des combinaisons si faciles à

déplacer, doit jouer un grand rôle dans la vie des animaux et des plantes. En effet, la plupart des eaux dont on a fait l'analyse contiennent en moyenne de 80 à 150 centimètres cubes d'acide carbonique combiné par litre.

Cependant cet acide carbonique combiné n'est jamais dosé directement. Je donnerai comme exemple l'analyse de l'eau dite du Nées, qui alimente la ville de Pau. Cette analyse a été faite au laboratoire des Ponts et Chaussées :

| | |
|---|---|
| Silice et argile | 0,006 |
| Alumine | traces |
| Chaux | 0,067 |
| Magnésie | 0,007 |
| Alcalis | 0,018 |
| Chlore | traces |
| Acide sulfurique | 0,011 |
| Eau combinée et matières organiques | 0,012 |
| Acide carbonique et matières non dosées | 0,033 |
| Poids total par litre | 0,154 |

Ainsi l'acide carbonique est confondu ici, par simple différence, avec les matières non dosées. D'autres fois on groupe arbitrairement l'acide carbonique sans décider s'il forme des carbonates neutres ou des bicarbonates. J'ai cherché à combler cette lacune.

Dans le cas où la proportion de chlorures est très-faible par rapport aux carbonates (ce qui a lieu pour le gave d'Oloron, le Nées, la grotte de Lourdes, la Garonne, etc., etc.), les réactions que nous venons d'établir permettent d'arriver à des résultats très-nets pour le dosage par les volumes.

1° Je me suis assuré directement que les indications du protoazotate étaient proportionnelles au volume d'eau employée, ou, ce qui revient au même, à la quantité de carbonate.

J'ai pris à cet effet une burette alcalimétrique de Gay-Lussac, que j'ai remplie de protoazotate étendu d'eau distillée.

| | | |
|---|---|---|
| 22 juin, | 100 centimètres cubes de l'eau du Nées m'ont donné.......................... | 8 divisions. |
| » | 50 centimètres cubes de l'eau du Nées m'ont donné.......................... | 4 » |

J'ai opéré encore sur une dissolution contenant 0^gr^,5 de bicarbonate de potasse par litre :

| | |
|---|---|
| 100 centimètres cubes ont exigé........ | 18 divisions. |
| 50 » » ........ | 9 » |

2° En second lieu, j'ai recherché si les indications étaient proportionnelles au réactif. J'ai trouvé avec du protoazotate étendu d'une certaine quantité d'eau :

| | |
|---|---|
| 100 centimètres cubes d'eau du Nées... | 8,5 divisions. |
| 100 » d'eau de Garonne. | 6,8 » |

J'ai étendu le réactif de son volume d'eau distillée, et j'ai obtenu :

| | |
|---|---|
| 100 centimètres cubes d'eau du Nées... | 17 divisions. |
| 100 » d'eau de Garonne. | 13,5 » |

Ainsi, un réactif deux fois plus étendu donne un nombre de divisions doubles.

Il fallait vérifier encore que les indications sont bien proportionnelles aux quantités d'acide carbonique. A cet effet, j'ai pris 20 centimètres cubes d'une dissolution de 1 gramme de bicarbonate de potasse et 20 centimètres cubes d'une dissolution de 1 gramme de soude à l'alcool par litre, dans laquelle j'ai fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en bicarbonate. J'ai obtenu :

| | |
|---|---|
| 20 centimètres cubes d'une dissolution de bicarbonate de soude contenant 1 gramme de soude pour 1 litre.................................. | 16 divisions. |
| 20 centimètres cubes de bicarbonate de potasse, à 1 gramme pour 1 litre.................. | 5,5 » |

Or, d'après les équivalents, 1 gramme de bicarbonate de soude contient $\frac{550}{1139} = 0,482$ d'acide carbonique.

1 gramme de soude exige, pour se bicarbonater, $\frac{550}{387} = 1,421$.

Ainsi, les quantités d'acide carbonique qui se trouvent dans les deux liqueurs sont, entre elles, comme $\frac{1,421}{0,482} = 2,94$.

Or, si nous revenons aux volumes du réactif, nous trouvons

$$5,5 \times 2,94 = 16,1.$$

Ce résultat prouve bien que les indications sont proportionnelles aux quantités d'acide carbonique.

J'ai pris plus tard 1 gramme de potasse à l'alcool pur à la place de la soude, j'ai obtenu

20 centimètres cubes de la dissolution.......... 10,5

comme moyenne de quatre expériences faites avec le plus grand soin.

Or, 1 gramme de potasse exige 0,935 d'acide carbonique ; les indications données par cette dernière liqueur devront être à celles données par la soude comme $\frac{0,933}{1,421}$, et l'on trouve $16 \times \frac{0,935}{1,421} = 10,54$.

Il était inutile de pousser plus loin les vérifications.

Le résultat était du reste très-probable si l'on admet que l'opération présente deux phases : 1° précipitation du carbonate de mercure ; 2° décomposition du carbonate formé et reproduction de protoazotate de mercure par l'excès d'acide de la liqueur qui, comme je l'ai établi, est un azotate acide de mercure.

*Choix de la liqueur normale.*

Je prends pour liqueur normale une dissolution contenant $0^{gr},5$ de bicarbonate de potasse par litre; elle contient 0,241 d'acide carbonique.

Il me suffit, dès lors, de verser goutte à goutte le réactif étendu contenu dans la burette dans des volumes égaux (100 centimètres cubes), de l'eau à essayer et de la liqueur normale, et de multiplier le rapport des deux nombres de divisions obtenues par 0,241.

Le bicarbonate de potasse est cristallisé, mais peu hygrométrique. En tout cas, pour me débarrasser de l'eau d'interposition, je le pulvérise et je le dessèche dans un courant d'acide carbonique sec.

J'ai encore pris pour liqueur normale la dissolution de $0^{gr},5$ de potasse par litre saturé d'acide carbonique. Le coefficient serait alors 0,4665. Je suis revenu à la précédente parce que les pesées sont plus faciles, et aussi à cause de cette circonstance toute particulière que, pour l'eau du Nées, que j'ai spécialement étudiée, la première liqueur me donne un nombre de divisions à peu près double de celle qu'exige l'eau à analyser.

Quant au réactif, son degré de sensibilité doit évidemment augmenter lorsqu'il est plus étendu, surtout quand la proportion de carbonate est très-faible. Je l'étends habituellement de quatre ou cinq fois son volume d'eau distillée.

Pour obtenir des moyennes exactes, il est bon de faire varier le degré de concentration du réactif. Je recommande comme précaution essentielle d'agiter pour bien mélanger avec l'eau, sans quoi le protoazotate très-dense resterait au fond de la burette, et l'on aurait des nombres de divisions qui iraient en augmentant.

A la burette de Gay-Lussac, on peut substituer une burette de 50 divisions plus petite, et donnant par conséquent des lectures plus exactes.

J'ai essayé de lui substituer la burette de Mohr. Seule-

ment le caoutchouc était attaqué par le protoazotate. Il est bon de le placer au-dessus en effilant simplement la partie inférieure ; en pressant le ressort qui ferme le caoutchouc, l'écoulement a lieu par la rentrée de l'air. Je crois me rappeler, du reste, qu'il existe déjà une modification semblable de cet appareil.

### *Cas où l'eau contient des chlorures.*

Dans ce cas la décoloration ne s'obtient pas entièrement, et l'on ne peut avoir d'une manière aussi rigoureuse la proportion d'acide carbonique.

Cependant il faut remarquer que la proportion des chlorures est presque toujours beaucoup moindre que celle des carbonates, et que le plus souvent quelques gouttes de réactif suffisent pour les précipiter. On n'aurait donc à en tenir compte que comme terme correctif s'il était aussi facile que dans le premier cas de s'arrêter au moment précis de la dissolution complète du carbonate de mercure.

Pour obtenir encore une certaine approximation, je commence par aciduler 100 centimètres cubes de l'eau par l'acide azotique, qui décompose les carbonates, et je cherche combien il faut à peu près de gouttes pour précipiter les chlorures et arriver à une teinte grise définitive : quelques essais amèneront à un nombre assez exact. Je verse ensuite le réactif dans un même volume de l'eau donnée, la coloration jaune-orangé se produit et disparaît ensuite pour ne laisser que la teinte des chlorures. On s'arrête quand cette teinte paraît égale à celle du premier essai que l'on a soin de placer à côté.

Ces opérations, exécutées avec attentiou, peuvent donner des résultats suffisants pour certaines des applications que je vais indiquer tout à l'heure.

### *Séparation des carbonates alcalins et alcalino-terreux.*

Les carbonates alcalino-terreux se séparant par l'ébullition, il suffit de faire bouillir 100 centimètres cubes de l'eau

en ayant soin de maintenir son volume par de l'eau distillée, de laisser déposer, de filtrer et de faire passer un courant d'acide carbonique. En dosant de nouveau on obtient la quantité d'acide carbonique combinée aux alcalis, la différence donnera celle des bases alcalino-terreuses. J'aime mieux cependant ajouter à 100 centimètres cubes de l'eau un volume déterminé et suffisant de la dissolution de potasse caustique à $0^{gr},5$ par litre. Elle prend l'acide carbonique en excès dans les bicarbonates alcalino-terreux dont les carbonates neutres se déposent sur les parois du vase. Au bout de quelques jours on décante et on fait passer un courant d'acide carbonique et on dose. On dose également le même volume de la dissolution de potasse caustique saturée d'acide carbonique. En retranchant le nombre de divisions ainsi obtenu du précédent, on a les carbonates alcalins qui existaient dans les 100 centimètres cubes d'eau.

## § III.

### APPLICATIONS DE LA MÉTHODE.

Le protoazotate de mercure peut servir en analyse qualitative pour distinguer des eaux de diverses provenances. Ainsi la ville de Pau est alimentée :

1° Par des fontaines publiques provenant d'une source captée à 17 kilomètres de la ville à l'*Œil du Nées;*

2° Par une nappe souterraine qui jaillit au bas de la côte dite *de la Fontaine,* et qui alimente les puits des particuliers;

3° Les étrangers de la saison d'hiver recherchent et des industriels distribuent en ville l'eau d'une fontaine, dite *de Trespoye*, située à 2 kilomètres de la ville. Il est facile de distinguer l'eau de ces trois provenances. En effet, l'eau du Nées donne avec le protoazotate un précipité abondant qui se redissout en laissant l'eau limpide; l'eau de la fontaine de Pau laisse un abondant précipité de chlorures, et

enfin l'eau de Trespoye ne donne qu'un faible louchissement.

*Seconde application.* — La méthode très-expéditive que je propose permet encore de rendre aisément compte des variations d'un même cours d'eau au point de vue des carbonates, variations qui doivent être en rapport avec la constitution géologique des terrains traversés et qui peuvent servir à compléter la géologie d'une région donnée. Elles peuvent aussi servir à indiquer l'origine de certaines sources. Ainsi, le 21 juin, j'ai analysé successivement de l'eau du gave d'Oloron :

| | |
|---|---|
| 1° Au bas de la côte des Eaux-Bonnes........ | 2 divisions. |
| 2° Sous le pont de Louvie...................... | 5,5 |
| 3° A 2 kilomètres d'Oloron.................... | 8 |

L'eau du Nées, le même jour, m'a donné 8. La proportion en carbonates s'est donc accrue tout à coup aux environs de Louvie, grâce à une grande formation de calcaire et surtout de marbre saccharoïde friable qu'on appelle dans le pays *marbre pourri.*

De plus, l'eau du Nées donne exactement le même nombre que l'eau du gave près d'Oloron, ce qui rend très-probable que cette source n'est qu'une infiltration du gave, d'autant mieux que de Louvie à Oloron et de Louvie à Rébénac, où est la source du Nées, l'eau aurait à traverser les mêmes formations géologiques.

Au 24 juillet, j'ai encore obtenu :

| | |
|---|---|
| Eau du Nées................................ | 7 divisions. |
| Eau d'Oloron................................ | 7 » |
| Eau de la grotte de Lourdes, infiltration probable du gave de Pau qui vient des formations calcaires du cirque de Gavarni................ | 8 » |

Enfin, on peut se servir du réactif pour décider si dans l'étendue du canal de conduite d'une source il ne se produit pas d'infiltration, ce qui est possible pour le canal du Nées dont l'eau arrive souvent trouble.

*Troisième application.* — En suivant pendant un certain temps jour par jour les indications de la source du Nées prise au laboratoire de chimie du Lycée de Pau, j'ai pu dresser le tableau suivant :

*Tableau des essais de l'eau du Nées prise au Laboratoire de Chimie.*

| DATES. | NÉES. $n$ | LIQUEUR normale de $KO, 2CO^2$ $n'$ | QUANTITÉ d'acide carbonique $\frac{n}{n'} \times 0,241$ | OBSERVATIONS. |
|---|---|---|---|---|
| 30 mai... | 8,5 | 19 | 0,107 | |
| 31 » ... | 9 | 20 | 0,108 | Réactif plus étendu. |
| 7 juin... | 5 | 11 | 0,109 | Réactif plus concentré. |
| 8 » ... | 23 | 48 | 0,113 | Réactif plus étendu. |
| 11 » ... | 23 | 48 | 0,113 | Après des pluies. |
| 13 » ... | 16 | 38 | 0,101 | Réactif plus concentré. |
| 14 » ... | 19 | 43 | 0,106 | Réactif étendu. |
| 15 » ... | 11 | 26 | 0,102 | |
| 16 » . . | 11 | 26 | 0,102 | Le réactif est resté le |
| 17 » ... | 11,4 | 26 | 0,106 | même; pluies et |
| 18 » ... | 11,6 | 26 | 0,107 | orages. |
| 19 » ... | 11,6 | 26 | 0,107 | |
| 20 » . . | 8,5 | 19 | 0,107 | Réactif changé après |
| 21 » ... | 8 | 19 | 0,101 | des pluies (vent |
| 22 » ... | 8 | 19 | 0,101 | d'ouest). |
| 26 » ... | 9 | 19 | 0,119 | |
| 28 » ... | 10 | 21 | 0,116 | Réactif plus étendu. |
| Moyenne de juin........ | | | 0,107 | |
| 1 juillet. | 10,2 | 21 | 0,117 | |
| 2 » . | 10,4 | 21 | 0,118 | Réactif changé. |
| 4 » . | 9 | 18 | 0,120 | Orages. |
| 12 » . | 7 | 13,8 | 0,122 | Trombe venue des Pyrénées (vent du sud). |
| 14 » . | 17 | 36 | 0,113 | Réactif changé. |
| 16 » . | 16,5 | 36 | 0,110 | |
| 25 » . | 17 | 36 | 0,113 | Après de violents orages venus de l'ouest. |
| Moyenne de juillet ..... | | | 0,116 | |

Ce tableau est tiré d'un travail d'ensemble sur les eaux

naturelles des Basses-Pyrénées dont je rassemble les éléments. Il prouve que le régime de la source peut varier au moins au point de vue de l'élément important des carbonates. C'est, en général, après des pluies qu'il va en augmentant; il y a toutefois une exception pour le 21 et le 22 juin, ce qui pourrait tenir à ce que la pluie n'a modifié le cours du gave que dans la région qui suit la grande formation calcaire de Louvié, ou qu'il s'est produit des infiltrations dans la conduite du Nées.

Il faut remarquer encore que le gave n'est pas très-éloigné de sa source à l'OEil du Nées, et que dans ces conditions sa composition doit être variable.

L'analyse de l'eau du Nées que j'ai citée plus haut a donné à l'École des Ponts et Chaussées 0,067 de chaux, qui exige 0,105 d'acide carbonique pour se bicarbonater. Si nous ajoutons 7 millièmes environ exigés par les carbonates alcalins, on a 0,112, qui rentre dans les limites du tableau précédent.

*Application à l'acidimétrie.* — Une circonstance fortuite m'a amené à appliquer la méthode à l'acidimétrie.

Je me suis aperçu, le 14 juin, qu'en étendant du même volume d'eau distillée les 100 centimètres cubes d'eau du Nées, je n'obtenais plus que 12 divisions au lieu de 19. Cette eau ne rougissait pas d'une manière bien sensible la teinture; cependant je me convainquis que la bouteille avait contenu l'acide azotique des piles, et avait subi plusieurs lavages probablement incomplets avant de servir à recueillir l'eau distillée (l'acide chlorhydrique, qui passe quelquefois à la distillation, aurait donné un précipité blanc; d'ailleurs l'eau du Nées que je distille ne contient pas de chlorure).

Le dosage de l'acide était alors facile. Il se composait de $\frac{7}{19}$ de la quantité d'acide contenue dans l'eau du Nées, c'est-à-dire $\frac{7}{19} \times 0,106 = 0,039$ en équivalent d'acide

carbonique, ce qui donne, $0,039 \times \frac{787,5}{275}$ d'acide azotique ou $0^{gr},1116$ par litre.

Le dosage de l'acide azotique dans les pluies d'orage devient très-facile par cette méthode.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1° En traitant à froid un excès de mercure par de l'acide azotique étendu, on obtient du protoazotate basique qui se dépose et du protoazotate acide qui surnage les cristaux.

Ce protoazotate acide par le refroidissement donne du protoazotate neutre que l'eau décompose.

2° Ce protoazotate acide versé dans une dissolution de bicarbonate alcalin ou alcalino-terreux forme du carbonate de bioxyde qui se redissout dans un excès de réactif par formation d'azotate de bioxyde.

3° La quantité d'azotate acide qu'il faut verser pour obtenir le précipité et le redissoudre est proportionnelle : 1° à la quantité de carbonate; 2° au degré de concentration du réactif; 3° à la quantité d'acide carbonique engagée dans la dissolution.

4° Les faits précédents permettent d'établir un dosage par la méthode des volumes de l'acide carbonique combiné dans les carbonates et les eaux minérales et naturelles.

5° On peut séparer les bicarbonates alcalins des bicarbotes alcalino-terreux.

6° La méthode permet de compléter les particularités géologiques d'une région par les variations des cours d'eau qui la parcourent suivant leur distance à la source.

7° Elle permet de suivre les variations en un même point suivant les saisons et les perturbations atmosphérique.

8° On peut encore l'employer au dosage de faibles quantités d'acide azotique, sulfurique, etc.

---

# DES HYDRATES STANNIQUES;

PAR M. MUSCULUS.

---

L'acide stannique forme deux hydrates que l'on désigne sous les noms d'*acide stannique* et d'*acide métastannique*.

Ces combinaisons présentent un grand intérêt dans l'histoire de la chimie, parce qu'elles ont été le premier exemple de deux corps qui ne possèdent pas les mêmes propriétés, quoique ayant la même composition. Berzélius remarqua ce fait dès 1811 et lui donna alors pour la première fois le nom d'*isomérie*. Plus tard M. Fremy examina particulièrement les combinaisons de ces hydrates avec les alcalis, et reconnut qu'ils n'avaient pas la même capacité de saturation. Il donna la formule $SnO^2.HO$ à l'acide stannique ordinaire, que l'on obtient en précipitant une solution de bichlorure d'étain par un alcali, ou une solution de stannate de potasse par un acide, et la formule $Sn^5O^{10}.5HO$ à l'acide qui se produit quand on attaque l'étain par l'acide azotique (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 462). Ce travail important a permis aux chimistes de soupçonner l'existence d'autres hydrates, intermédiaires entre $SnO^2.HO$ et $Sn^5O^{10}.5HO$. La découverte de ces corps inconnus a été le but de mes recherches.

L'acide stannique ordinaire $SnO^2.HO$ se transforme rapidement en acide métastannique quand on le chauffe à 140 degrés ou quand on le fait bouillir avec de l'eau, plus lentement quand on le fait sécher à la température ordinaire dans le vide ou sous cloche sur de l'acide sulfurique. D'après M. Fehling (*Handworterbuch der Rein. und Ang. Chem.*, §. 1040), la même transformation a lieu quand il est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué.

D'après cela, j'ai pensé qu'en arrêtant la marche de cette métamorphose avant qu'elle soit complète et en sou-

mettant l'hydrate à différents réactifs, je trouverais peut-être des propriétés n'appartenant ni à l'un ni à l'autre des deux hydrates connus, preuve certaine de l'existence des corps que je cherchais. L'expérience a confirmé ces prévisions.

D'un autre côté, on sait qu'en attaquant l'acide métastannique avec de la potasse caustique ou de l'acide chlorhydrique concentré, on le ramène à l'état d'acide stannique ordinaire. En modérant convenablement la réaction, on obtient, par voie analytique, les mêmes hydrates intermédiaires qui se sont produits pendant la synthèse de l'acide métastannique.

*Hydrate* n° 1. — Quand on verse un petit excès d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide dans une solution de stannate de potasse, il se produit un précipité blanc, gélatineux, qui peut être lavé facilement et rapidement sur un filtre. Quand il est bien lavé, on en prend un peu que l'on étend sur plusieurs doubles de papier à filtre, afin de lui enlever la majeure partie d'eau dont il est imprégné. En cet état, cet hydrate a les propriétés suivantes :

Il est entièrement soluble dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés.

Une solution de potasse caustique au dixième environ le dissout rapidement; en y ajoutant une grande quantité de potasse caustique solide, il se produit un précipité cristallin.

*Hydrate* n° 2. — En conservant sous l'eau l'hydrate dont nous venons de parler, on s'aperçoit au bout d'un jour, au bout de quelques heures si la température de l'air est élevée, que ses propriétés ne sont plus les mêmes, Ainsi, il est devenu insoluble dans l'acide azotique concentré, il est resté soluble dans l'acide chlorhydrique et dans la solution de potasse caustique; mais le précipité que l'on obtient avec un excès de potasse caustique solide n'est plus cristallin; il se produit plus facilement qu'avec l'hydrate n° 1.

*Hydrate* n° 3. — Après quelques jours, suivant la température, l'hydrate gélatineux, toujours conservé dans les mêmes conditions, offre les réactions suivantes :

Insoluble dans l'acide azotique concentré, cet acide le précipite même de sa solution dans la potasse caustique, ce qui n'arrive pas avec l'hydrate précédent.

Insoluble dans l'acide chlorhydrique au maximum de concentration.

Incomplétement soluble dans la solution de potasse caustique qui a dissous les n^os 1 et 2. Une petite quantité de potasse caustique solide suffit pour produire un précipité abondant.

*Hydrate* n° 5. — En continuant à conserver cet hydrate à l'air, les propriétés de l'acide métastannique commencent à se manifester. (Je n'ai pas trouvé de réaction qui pût caractériser un quatrième terme.)

Les deux hydrates précédents deviennent solubles dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés, en présence des chlorures alcalins. Cette propriété les distingue de l'acide métastannique, qui reste insoluble dans ces conditions et sert, en même temps, à prouver que les hydrates nouveaux ne sont pas des mélanges d'acide métastannique et d'acide stannique ordinaire. Car si on mêle une petite quantité d'acide métastannique gélatineux avec l'hydrate n° 1, et si, dans ce mélange, dissous préalablement dans une solution de potasse caustique, on verse de l'acide chlorhydrique concentré, il ne tarde pas à se produire un trouble qui est d'autant plus prononcé que l'acide métastannique s'y trouve en plus grande proportion. En ajoutant d'abord un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'acide azotique en excès, la réaction est encore plus sensible. Le précipité se forme immédiatement. Avec les hydrates n^os 2 et 3, on n'obtient rien de pareil.

En résumé, l'acide stannique, pendant sa métamorphose, devient de moins en moins soluble, d'abord dans l'acide

azotique, puis dans l'acide chlorhydrique. Arrivé à l'état d'acide métastannique, il est devenu insoluble dans ce dernier acide même dilué.

Sa solubilité dans une solution de potasse caustique diminue de la même manière.

Par la chaleur on accélère considérablement la marche de la transformation. On obtient les différents corps que je viens de décrire dans l'espace de quelques heures, en maintenant l'hydrate à une température de 50 à 60 degrés.

Pour déterminer la capacité de saturation des hydrates n$^{os}$ 2 et 3, j'ai suivi le procédé que M. Fremy a employé pour l'acide métastannique, et qui consiste à dissoudre les hydrates dans la potasse caustique, puis à ajouter de la potasse caustique solide jusqu'à ce qu'il se forme un abondant précipité. Ce précipité est étendu sur une terre poreuse qui absorbe l'excédant d'alcali et le sèche. Je procède ensuite à l'analyse. Pour cela, je le dissous dans l'eau distillée, et sature avec une solution titrée d'acide sulfurique, ce qui me donne la quantité de potasse combinée. Puis, après avoir mis un léger excès d'acide, recueilli le précipité d'hydrate sur un filtre taré, je le lave, le sèche à la chaleur du bain-marie jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids, et le pèse. Arrivé à cet état, l'hydrate, quoiqu'il ait été primitivement en combinaison, est transformé en partie ou en totalité en hydrate métastannique et contient sensiblement un neuvième de son poids d'eau, c'est-à-dire autant d'équivalents d'eau qu'il renferme d'équivalents d'étain. Il peut donc être considéré comme un multiple exact de $SnO^2.HO$.

Les différents hydrates traités et analysés de la même manière m'ont donné les chiffres suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Hydrate* n° 1 | cristallisé.. | $KO.HO = 0^{gr},80$ | $SnO^2.HO = 1^{gr},18$ |
| » n° 2 | » .. | $KO.HO = 0,44$ | $SnO^2.HO = 1,28$ |
| » n° 3 | » .. | $KO.HO = 0,30$ | $SnO^2.HO = 1,35$ |
| » n° 5 | » .. | $KO.HO = 0,20$ | $SnO^2.HO = 1,496$ |

En prenant pour équivalent de KO.HO $0^{gr},20$, l'équivalent de $SnO^2.HO$ sera $0^{gr},299$, et l'on a pour la même quantité de potasse :

| | | KO.HO. | SnO².HO. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | gr | | | |
| *Hydrate* | nº 1. | 0,20 | 0,295 | au lieu de | $0,299 = SnO^2.HO$ |
| » | nº 2. | 0,20 | 0,58 | » | $0,598 = 2 \times 0,299 = 2SnO^2.HO$ |
| » | nº 3. | 0,20 | 0,90 | » | $0,897 = 3 \times 0,299 = 3SnO^2.HO$ |
| » | nº 5. | 0,20 | 1,496 | » | $1,495 = 5 \times 0,299 = 5SnO^2.HO$ |

Les stannates nºs 1 et 5 sont connus et ont pour formule générale $SnO^2.HO$ et $Sn^5O^{10}.HO.4HO$, de sorte que l'on peut admettre par analogie pour les nºs 2 et 3 les formules $Sn^2O^4.HO.HO$ et $Sn^3O^6.HO.2HO$. Comme ces sels ne cristallisent pas, il est difficile de les obtenir dans un état de pureté suffisant pour doser l'eau, dont l'équivalent est très-petit par rapport à ceux de la potasse et de l'acide stannique.

M. Wurtz, dans ses *Leçons de philosophie chimique*, a rapproché les hydrates stanniques des acides siliciques, en s'appuyant sur des considérations d'atomicité. D'après ce chimiste, les molécules d'acide silicique peuvent se souder et former des hydrates de plus en plus complexes, qui, en perdant une partie de leur eau, donnent naissance à des hydrates intermédiaires. En remplaçant une partie ou la totalité de l'hydrogène de ces acides par des métaux, on s'explique d'une manière très-simple la formation des nombreux silicates connus.

La série des acides siliciques d'où dérivent les hydrates intermédiaires et les sels est la suivante :

$$\left.\begin{matrix}Si\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 \quad \left.\begin{matrix}Si^2\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^8 \quad \left.\begin{matrix}Si^3\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{12} \quad \left.\begin{matrix}Si^4\\H^{16}\end{matrix}\right\}\Theta^{16} \quad \left.\begin{matrix}Si^6\\H^{24}\end{matrix}\right\}\Theta^{24}.$$

Les hydrates stanniques forment une série analogue :

$$\left.\begin{matrix}Sn\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4 \quad \left.\begin{matrix}Sn^2\\H^8\end{matrix}\right\}\Theta^8 \quad \left.\begin{matrix}Sn^3\\H^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{12} \quad \left.\begin{matrix}Sn^5\\H^{20}\end{matrix}\right\}\Theta^{20},$$

A cette série on peut ajouter deux autres hydrates $\left.\begin{matrix}Sn^{6}\\H^{24}\end{matrix}\right\}\Theta^{24}$ et $\left.\begin{matrix}Sn^{7}\\H^{28}\end{matrix}\right\}\Theta^{28}$ : le premier trouvé en combinaison avec le protoxyde d'étain par MM. Schiff et Tschermak, et le second obtenu par MM. Weber et Nose, en versant de la potasse caustique dans une solution chlorhydrique d'acide métastannique jusqu'à dissolution du précipité, puis de l'alcool; il se précipite alors un stannate de potasse qui a pour formule $KO.Sn^{7}O^{14} + 3HO$. (*Chem. centralbl.*, 1862, §. 308, et *Annal. der Chem. u. Pharm.*, Bd. CXX, § 47.)

On voit que l'analogie trouvée par M. Wurtz se confirme. Mais, tandis que la silice existe dans la nature engagée dans une foule de combinaisons, l'acide stannique est toujours à l'état libre; on ne trouve pas de stannate. Cela tient au peu de stabilité de ces sels. Les stannates de potasse sont tous décomposés par l'acide carbonique de l'air, même les beaux cristaux $SnO^{2}.KO.4HO$, que l'on obtient en évaporant une solution de stannate de potasse sur l'acide sulfurique. Ce même sel, dissous dans l'eau, donne, avec une solution concentrée de sulfate de soude neutre, un précipité gélatineux, qui n'est pas du stannate de potasse, comme on l'a dit, mais de l'hydrate $SnO^{2}.HO$, auquel on peut enlever les dernières traces de potasse par les lavages. D'autres sels solubles agissent de même.

Les stannates insolubles de baryte, de chaux, etc., sont décomposés par l'eau. Ainsi, quand on jette sur un filtre, du stannate de baryte récemment préparé par double décomposition, et qu'on lave avec de l'eau distillée, il passe constamment de la baryte avec les eaux de lavage, et le précipité finit par n'en plus contenir qu'une très-petite quantité.

### *Action de la potasse caustique sur l'hydrate métastannique.*

Si, au lieu de faire agir sur cet hydrate la potasse caustique en fusion, qui, comme on sait, le ramène à l'état d'acide stannique ordinaire, on emploie une solution concentrée et bouillante de ce réactif, les stannates intermédiaires se déposent successivement. Car, comme je l'ai dit, leur solubilité dans la potasse caustique diminue avec la complication de la molécule.

Il suffit donc de laisser déposer le précipité après une demi-heure d'ébullition, de faire bouillir de nouveau le liquide décanté, pour avoir un nouveau précipité, qui ne renferme plus d'acide métastannique, mais se comporte comme le stannate $Sn^3O^6 . KO . 2HO$; en répétant la même opération, on obtient $Sn^2O^4 . KO . HO$ et finalement des cristaux de stannate ordinaire.

### *Action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate métastannique.*

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant agit de la même manière. En faisant bouillir de l'hydrate métastannique avec cet acide pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure, il se produit, comme on sait, une combinaison qui se dissout dans l'eau dont elle est précipitée de nouveau par un excès d'acide. Mais le liquide qui surnage renferme d'autres corps. Si on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation, il se forme un nouveau précipité, qui ne renferme plus d'acide métastannique, mais l'hydrate $Sn^3O^6 . 3HO$. Pour s'en convaincre, il suffit de le dissoudre dans la potasse caustique et d'y verser de l'acide azotique : la liqueur reste limpide, ce qui n'arriverait pas s'il y avait de l'acide métastannique.

En décantant et en évaporant, il reste une masse cristalline très-déliquescente, dont une partie seulement se dis-

sout dans l'éther, et l'hydrate qu'on en retire est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique au maximum de concentration, mais ne se dissout pas entièrement dans l'acide azotique concentré. C'est donc un mélange de bichlorure d'étain et d'hydrate $Sn^2O^4.2HO$ chlorhydrique; avec une ébullition suffisamment prolongée, tout l'acide métastannique se transforme en bichlorure (*Handworterbuch*).

L'hydrate $Sn^3O^6.3HO$ sec, traité de la même manière, donne également une partie insoluble et une partie soluble; mais en y ajoutant un peu d'eau, tout se dissout, et la solution est identique avec la partie soluble de l'opération précédente.

L'hydrate $Sn^2O^4.2HO$ ne donne plus de précipité, mais la solution se partage en deux couches de densité différente, comme on peut le voir en l'agitant après un moment de repos. Le volume de la couche inférieure diminue lentement à la température ordinaire, rapidement par l'ébullition, et tout se transforme en bichlorure.

L'acide chlorhydrique dilué agit autrement sur ces hydrates. Il ne se forme plus de bichlorure, même avec l'hydrate $SnO^2.HO$, qui se métamorphose comme s'il était libre, ainsi que l'a observé M. Fehling. C'est une simple dissolution. Avec une solution de potasse caustique diluée, la même chose a lieu, puisque, d'après Berzélius, il suffit de 1 partie de cet alcali pour dissoudre 16 parties d'acide stannique, ce qui ne fait même pas 1 équivalent pour 10.

Ces faits confirment ce que j'ai dit sur l'absence presque complète d'affinité qui caractérise ces hydrates. Pour les faire entrer en combinaison, on est obligé de les mettre en contact avec les bases les plus puissantes employées en excès où les acides sont dans leur plus grand état de concentration. Encore n'obtient-on que des composés éphémères. Ainsi, j'ai déjà parlé du peu de stabilité des stannates, les composés chlorhydriques en ont encore moins,

au point qu'il m'a été impossible d'obtenir une combinaison définie.

Tous les composés chlorhydriques perdent une partie de leur acide à l'air, même le bichlorure d'étain cristallisé.

Ils sont tous décomposés par l'eau. Le bichlorure se dissout dans une petite quantité de ce liquide, mais un plus grand volume le décompose également, et au bout de vingt-quatre heures il ne reste plus de trace de sel en solution.

Les hydrates stanniques ont, au contraire, une grande tendance à se combiner avec le protoxyde d'étain pour former des stannates d'étain. Ces combinaisons, comme, en général, les oxydes salins, sont très-stables et possèdent des couleurs variées; elles sont jaunes, vertes, bleues, etc. Elles ont été examinées par MM. Fremy, Schiff, Tschermak, etc., mais les chimistes sont encore peu d'accord sur leur composition.

Je me propose de les étudier à la suite de ce travail.

## LETTRE DE M. A. BÉCHAMP A M. DUMAS.

Montpellier, le 5 décembre 1867.

Dans une lettre que vous avez bien voulu faire insérer aux *Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 248 (octobre 1865), j'ai eu l'honneur de vous communiquer le fait que la craie, sans secours étranger, pouvait transformer le sucre et la fécule en alcool, acide acétique, acide butyrique et acide lactique. J'ai précisé cette action dans une Note qui a été publiée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie* (10 septembre 1866). La craie blanche de Sens et celle de toute origine que j'ai examinée contiennent toute une génération d'organismes beaucoup plus petits que tous ceux que nous connaissons, plus petits que tous les infusoires ou microphytes que nous étudions dans les fermentations, et dont vous avez, il y a

longtemps déjà, interprété la manière d'agir. Ces petits organismes, que le microscope est impuissant à nous montrer plus grands qu'un point mobile, mais qu'il permet de voir quelquefois comme formés d'articles distincts, je les ai nommés *microzyma cretæ*. Je disais l'année dernière : « Ils agissent avec une rare énergie comme ferments, et dans l'état actuel de nos connaissances ils sont les ferments les plus puissants que j'ai rencontrés, en ce sens qu'ils sont capables de se nourrir des substances organiques les plus diverses, ainsi que je tâcherai de le démontrer dans une prochaine Note. »

La craie toute seule, à l'abri de l'air, est donc capable de produire, avec le sucre et la fécule, l'alcool et les acides caractéristiques des fermentations lactique et butyrique. Après la transformation du sucre et de la fécule dans ces divers produits, on ne trouve dans le mélange aucun autre organisme que ceux qui existaient auparavant dans la craie. Si nous adoptons le langage consacré, nous pouvons dire que les *microzyma cretæ* sont à la fois ferment alcoolique, acétique, butyrique et lactique. J'ai essayé de nourrir les microzyma de substances organiques très-diverses: en leur fournissant en même temps des matières albuminoïdes diverses aussi. L'alcool a été un terme constant de toutes ces opérations; mais pourquoi, puisqu'il apparaît, ne représente-t-il jamais que deux ou trois millièmes du poids de la matière fermentescible? J'ai supposé, conformément aux notions générales de la physiologie de la nutrition, et en m'inspirant de vos pensées sur les fermentations, j'ai, dis-je, supposé qu'une partie de l'alcool était, à son tour, consommé à la façon des produits récrémentitiels des organismes supérieurs, et transformé dans les produits dominants de l'opération. La consommation de l'alcool par les microzyma est un fait réel, mais le produit dominant n'est ni l'acide acétique, ni le butyrique.

Des transformations que les microzyma opèrent, la plus frappante est assurément celle de l'alcool en acide caproïque. L'année dernière, j'ai eu l'honneur de vous communiquer cette transformation, et c'est d'elle que je vous prie de me permettre de vous entretenir aujourd'hui, car elle est la plus capable de nous fixer sur la nature des microzyma et sur le rôle que joue la craie

dans les fermentations que l'on nomme butyrique et lactique. De cette étude ressortira en même temps la solution d'un autre problème, qui avait depuis longtemps été indiqué par M. Liebig dans une Note sur la théorie des substitutions et relative à la transformation de l'acide trichloracétique en chloroforme.

Il importait d'opérer sur des produits purs ne laissant aucun doute sur l'origine du résultat final. Pour me mettre à l'abri de toute cause d'erreur, j'ai employé de l'alcool fait dans mon laboratoire par la fermentation du sucre de canne; il avait été rectifié sur la potasse caustique, dans le but de décomposer tous les produits éthérés qu'il contient toujours. Cet alcool a encore été rectifié, n'employant que la partie moyenne, écartant ainsi ce qui pouvait être plus et moins volatil.

La craie venait de Sens, la même qui avait servi aux expériences rapportées dans la Note des *Comptes rendus* et qui m'avait été procurée par mon ami M. Michel, ingénieur des Ponts et Chaussées.

La matière albuminoïde employée était de la syntonine pure, précipitée par l'ammoniaque d'une dissolution, préalablement filtrée, de viande de mouton dans l'acide chlorhydrique au millième.

Les proportions du mélange dans la première expérience étaient :

| | |
|---|---|
| Alcool absolu.............. | $42^{gr},5$ |
| Craie de Sens pulvérisée prise au centre d'un bloc....... | 150,0 |
| Syntonine pure humide...... | 40,0 (matière sèche, $4^{gr}$). |
| Eau........................ | $3000^{cc}$. |

L'expérience a été commencée le 25 septembre 1865; j'y ai mis fin le 5 mars 1866. La température de l'étuve était variable, 20 à 30 degrés; l'appareil muni d'un tube abducteur. Pendant tout le temps qu'a duré l'expérience, il a été impossible de constater le dégagement d'aucune bulle de gaz. L'odeur du produit était aromatique, un peu éthérée, rappelant celle de l'huile de pomme de terre brute. La liqueur était alcaline, incolore, d'une limpidité parfaite. Dans le dépôt, le microscope ne révèle rien

d'organisé que les microzyma de la craie, mais plus abondants. La liqueur filtrée est distillée; le produit est encore alcalin. Tout l'alcool non transformé ayant passé, je le rectifie sur un léger excès d'acide oxalique, et j'isole 22^cc^, 5, soit 17^gr^, 9 d'alcool absolu possédant l'odeur éthérée. Le résidu de cette rectification contient de l'ammoniaque combiné à l'acide oxalique.

Les sels de chaux, contenus dans la dissolution séparée de l'alcool, ont été décomposés par une quantité exactement suffisante d'acide oxalique pur. Après filtration, l'oxalate de chaux étant cuvé sur le filtre, la liqueur acide a été à son tour distillée. Il ne resta rien d'appréciable dans l'appareil. Des gouttes huileuses surnageaient, au commencement, sur le produit de la distillation. Celui-ci a été saturé par le carbonate de soude et a fourni 28 grammes d'un sel de soude ayant l'aspect et le toucher savonneux. J'en ai isolé 18 grammes d'un acide passant tout entier entre 198 et 202 degrés. C'était de l'acide caproïque, ce qu'a démontré sa conversion en caproate de baryte dont l'aspect est si caractéristique, et l'analyse de ce sel.

En somme, sur 42^gr^, 5 d'alcool, 24^gr^, 6 n'ont pas été retrouvés; ils sont représentés par l'acide caproïque et quelque terme échappé. Une partie de la syntonine a été retrouvée, et, dans tous les cas, le carbone de l'acide caproïque obtenu est bien supérieur à celui qui était contenu dans la syntonine employée.

N'ayant trouvé aucun autre produit que l'acide caproïque dans cette opération, et ne pouvant en aucune façon interpréter sa formation à l'aide de l'alcool sans une perte de carbone et d'hydrogène, étant d'ailleurs bien fixé sur le rôle de la matière albuminoïde, j'ai répété l'expérience dans les conditions suivantes.

Le 10 avril 1866, j'ai introduit dans un appareil à fermentations :

| | |
|---|---|
| Alcool absolu.............. | 334^gr^ |
| Craie de Sens.............. | 600 |
| Viande de mouton pilée, lavée avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, exposée pendant 72 heures à l'air, humide........ | 85 (matière sèche, 14^gr^). |
| Eau........................ | 15 litres. |

L'appareil, muni de son tube pour recueillir les gaz, a été placé à l'étuve. Ce fut seulement le 20 mai que j'ai pu constater avec certitude un dégagement gazeux notable. Ce jour-là j'ai recueilli quelques centimètres cubes d'un gaz ne contenant que des traces d'acide carbonique, mais inflammable et brûlant avec une flamme bleu pâle. Le dégagement gazeux se fit dès lors sans interruption, et l'acide carbonique alla en augmentant, jusqu'à une certaine limite qui n'a pas été dépassée. Il se dégagea ainsi de 100 à 150 centimètres cubes de gaz environ par vingt-quatre heures. Pour vous donner une idée de la variation dans la composition du gaz, j'ai construit le tableau qui est en note (1).

Le gaz inflammable n'est pas de l'oxyde de carbone, car il n'est absolument pas absorbable par le protochlorure de cuivre ammoniacal. C'est un mélange variable de gaz des marais et d'hydrogène, mais où le premier domine toujours. Je reviendrai plus loin sur l'importance de cette observation.

Le 21 août, j'ai mis fin à l'expérience. En somme, durant les trois mois que le dégagement gazeux a marché, en tenant compte de la capacité de l'appareil, il s'est dégagé près de 20 litres de gaz. Je n'ai pas déterminé le volume de celui qui devrait être resté dans la dissolution. Il est certain que celle-ci contient une notable quantité d'acide carbonique en partie à l'état de bicarbo-

(1) Voici le tableau de l'analyse de ce gaz aux diverses époques de l'opération :

| DATES. | | ACIDE carbonique. | GAZ inflammable. | DATES. | | ACIDE carbonique. | GAZ inflammable. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mai | 25 | 3,0 | 97,0 | Juin | 28 | 17,4 | 82,6 |
| | 26 | 4,5 | 95,5 | | 29 | 17,2 | 82,8 |
| Juin | 6 | 12,0 | 88,0 | Juillet | 6 | 17,5 | 82,5 |
| | 8 | 13,4 | 86,6 | | 15 | 18,97 | 81,03 |
| | 16 | 18,2 | 81,8 | | 25 | 18,85 | 81,15 |
| | 19 | 17,8 | 82,2 | | 27 | 18,5 | 81,5 |
| | 25 | 18,2 | 81,8 | Août | 20 | 16,0 | 84,0(*) |

(*) Du 19 au 20 août, j'ai à peine pu recueillir 44 centimètres cubes de gaz.

nate de chaux; la liqueur était très-légèrement acide; pendant la distillation, elle se troubla et laissa déposer du carbonate de chaux. L'odeur du produit était la même que dans la première expérience. En opérant comme pour celle-ci, j'ai obtenu :

| | |
|---|---|
| Alcool non transformé (absolu)............. | 228gr |
| Oxalate de chaux correspondant à la chaux dissoute à l'état de sel gras ($C^2O^3CaO\,2HO$)... | 53 |
| Acide caproïque passé de 198 à 220 degrés, sans résidu............................. | 75 |

Il n'y avait que des quantités insignifiantes d'acides passant avant 200 degrés; le thermomètre monta avec une rapidité surprenante à 200 degrés, s'y maintint longtemps, et ce qui distilla entre 200 et 220 degrés pesait à peine 4 grammes.

L'acide caproïque et l'hydrure de méthyle étant les termes dominants du phénomène, j'ai cherché une équation qui lie l'alcool à ces deux composés. Voici celle qui satisfait le mieux aux données de l'expérience :

$$7\,C^4H^6O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^4 + 2\,C^2H^4 + H^4 + 6\,HO.$$

D'après cette équation, l'acide caproïque et l'hydrure de méthyle sont le résultat d'un dédoublement d'ordre supérieur de l'alcool, qu'aucun exemple connu ne faisait prévoir. L'acide caproïque est lui-même le produit d'une sorte de synthèse que l'on ne peut attribuer qu'à une fonction d'ordre physiologique des microzyma. Mais de l'acide carbonique devient libre pendant la réaction; il ne peut être que le résultat du déplacement de celui du carbonate de chaux par l'acide caproïque formé; s'il s'en dégage si peu au commencement, c'est qu'il est employé à former du bicarbonate de chaux et à saturer l'eau du mélange, après quoi il se dégage en augmentant jusqu'à une certaine limite. L'équation vraie doit donc être celle-ci :

$$7\,C^4H^6O^2 + 2\,CO^2CaO$$
$$= 2\,C^{12}H^{11}O^3CaO + 2\,C^2H^4 + H^4 + 8\,HO + 2\,CO^2.$$

Mais cette équation donne pour le rapport du gaz des marais à l'hydrogène le rapport $\frac{8}{8} = 1$, qui n'est pas satisfait par l'expé-

rience, ainsi que le prouve l'analyse eudiométrique du gaz inflammable, faite à diverses époques de l'opération (1). Il doit donc y avoir de l'hydrogène employé à faire autre chose. J'ai déjà dit que le produit de la fermentation est odorant. L'alcool que l'on en retire possède la même odeur. Or, cet alcool étant rectifié, il passe à la fin un liquide qui rend l'eau laiteuse et se réunit en gouttelettes oléagineuses dont l'odeur rappelle celle du produit lui-même. L'acide oxalique sur lequel on a rectifié cet alcool retient de l'ammoniaque en combinaison (2). Enfin, en réunissant les produits de deux autres opérations, j'ai réussi à obtenir quelques grammes d'acétate de soude cristallisé, une petite quantité d'acides passant avant 200 degrés, où l'acide butyrique paraît exister, et enfin un peu d'acide passant entre 220 et 240 degrés. Sans doute, lorsque j'aurai déterminé la nature de tous ces produits, je pourrai rendre compte de cette perte d'hydrogène que l'expérience indique, si l'équation que j'essaye de donner du phénomène est l'expression de la réalité. Dans tous les cas, il y a deux termes de l'équation qui sont vérifiés. D'après la première expérience, j'ai obtenu un peu plus de 18 grammes d'acide caproïque pour $24^{gr},6$ d'alcool disparu; le calcul indique $17^{gr},8$. D'après la seconde, la totalité de la chaux entrée en dissolution à l'état de sel d'acide gras est représenté par 53 grammes d'oxalate de chaux ($CaOC^2O^3 2HO$), qui représentent $74^{gr},5$ d'acide caproïque, et j'en ai obtenu 75 grammes en comptant la petite quantité d'acide qui distille aux environs de 220 degrés. Du reste, l'équation que j'ai calculée est bien plus approchée que celle qui

(1) Analyse eudiométrique de plusieurs échantillons du gaz carburé :

| | I. 6 juin. | II. 25 juin. | III. 6 juill. | IV. 15 juill. | V. 27 juill. |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume du gaz carburé........ | 19,5 | 22 | 17 | 21 | 27 |
| » de l'oxygène employé.. | 59,5 | 56 | 46,5 | 55 | 75 |
| Reste après la détonation.. ... | 41 | 35 | 30 | 34 | 47 |
| Résidu après l'action du KO HO. | 23 | 14 | 14 | 15 | 22 |
| Acide carbonique produit...... | 18 | 21 | 16 | 19 | 25 |

(2) Dans la seconde opération, j'ai isolé $2^{gr},72$ de chlorure d'ammonium, correspondant à l'ammoniaque formée. J'avais pensé à l'éthylamine; il n'y en a point.

est donnée pour représenter les fermentations butyrique ou même lactique, qui sont loin de donner un idée exacte du phénomène accompli.

Je reviens au gaz des marais. M. Liebig, dans une Note sur la théorie des substitutions, a dit : « Que l'on puisse obtenir également du gaz des marais au moyen de l'alcool, c'est un fait qui rentre entièrement dans la nature des réactions précédentes (formation du chloroforme et de l'hydrure de méthyle par l'action des hydrates alcalins sur l'acide trichloracétique et l'acide acétique), car l'alcool peut fournir également du chloroforme (1). » La formation du gaz des marais dans la fermentation caproïque de l'alcool est donc intéressante, et il était convenable de ne pas se contenter de l'analyse eudiométrique pour s'en assurer. J'ai donc essayé de former le chlorure de carbone avec ce gaz. Pour cela, j'ai opéré comme vous l'avez conseillé dans une circonstance semblable. J'ai réuni « un flacon d'un litre plein de mon gaz avec un flacon de trois litres plein de chlore, au moyen d'un bout de tube étroit assujetti avec un peu de terre glaise qui sert à boucher les flacons dont les goulots s'appliquent l'un contre l'autre (2). » L'appareil a été exposé au soleil, debout, le flacon de chlore en bas, celui du gaz carburé en haut. Il se forma une liquide huileux, plus dense que l'eau, et un dégagement d'acide chlorhydrique. N'était-ce pas du bichlorure de carbone?

Enfin, Monsieur, dans la seconde expérience, comme dans la première, bien que la matière albuminoïde eût, à dessein, été exposée à l'air, je n'ai trouvé, à la fin, d'autres organismes vivants que les microzyma de la craie. Ce sont donc eux qui ont été les agents de la transformation; car il n'y a pas un chimiste qui voulût consentir à admettre que, dans la craie, les infusoires fossiles ou le carbonate de chaux soient la cause productrice d'actions aussi profondes que la formation de l'acide caproïque et de l'hydrure de méthyle, à l'aide de l'alcool. D'un autre côté, le rôle de la matière albuminoïde eût été nul; et les microzyma sortis de ce milieu, sans autre addition de matière animale, agissaient aussi

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 102.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 95.

vivement qu'auparavant, et sur le sucre de canne, et sur la fécule, produisant, avec le premier *surtout*, de l'acide lactique, avec l'autre *surtout*, de l'acide butyrique (1). Donc, ce qu'il faut encore conclure de ces expériences, c'est que les microzyma, qui produisent de l'acide caproïque avec l'alcool, forment de l'acide lactique avec le sucre de canne et de l'acide butyrique avec de la fécule, lorsqu'on les nourrit en même temps de matière albuminoïde. Il ressort de là, j'y insisterai plus tard, que s'il y a des fermentations spécifiques, il n'y a point de ferments spécifiques. On admet, et je l'ai trop longtemps cru, qu'à chaque espèce de fermentation correspond une ferment spécial. C'est une opinion que l'expérience ne confirme point, ainsi que je l'ai déjà fait voir à propos de la fermentation ammoniacale de l'urine. Dans les faits du présent travail, nous avons la preuve que les microzyma de la craie ne sont pas des ferments spécifiques; en général, il n'y en a pas; ce qu'il y a, ce sont des organismes qui provoquent ou opèrent des transformations de la nature de l'aliment qu'on leur fournit.

A. Béchamp.

## MÉTHODE POUR DOSER ET RECHERCHER DE PETITES QUANTITÉS D'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. Auguste HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 6 janvier 1868.

La difficulté de trouver un réactif absolument caractéristique de l'ozone, comme l'est, par exemple, le fer pour

(1) Dans la seconde expérience, la matière albuminoïde restée inattaquée pesait humide 45 grammes. Le tout, craie non utilisée et matière albuminoïde, a été mis en contact avec une dissolution de sucre de canne; au bout de trois mois, les microzyma avaient dévoré 200 grammes de sucre de canne et formé 340 grammes de lactate de chaux, un peu de butyrate et d'acétate. Les ferments et la craie sortis de cette opération, je les ai fait agir sur la fécule; celle-ci a formé surtout de l'acide butyrique et de l'acide acétique, mais les microzyma n'ont pas changé, et rien d'étranger ne les accompagnait.

le cuivre, et ce dernier métal pour le mercure, et possédant de plus la qualité indispensable d'une excessive sensibilité, m'a fait renoncer à la voie suivie jusqu'à présent et dans laquelle persévère toujours M. Schœnbein, pour donner une solution au problème tant controversé de l'ozone atmosphérique.

Confiant plus que jamais dans la sûreté, limitée il est vrai, des indications de mon papier de tournesol vineux mi-ioduré, j'ai pensé pouvoir résoudre la question litigieuse en complétant les indications de mon réactif par une sérieuse critique, fondée sur l'emploi d'une méthode d'appréciation quantitative exacte. En un mot, aux essais purement qualitatifs et tous défectueux (papiers à iodure de potassium imprégnés d'amidon, au prussiate, etc.), tentés jusqu'à ce jour, je substitue un réactif composé d'une façon plus rationnelle et dont les indications peuvent être à volonté définies et corrigées par la notion de quantité, cet élément nouveau dans la discussion à laquelle je vais me livrer.

Déjà, dans un de mes Mémoires présentés anciennement à l'Académie, j'avais pris la précaution de signaler moi-même les circonstances dans lesquelles le tournesol ioduré pouvait être en défaut comme réactif de l'ozone. C'était, d'une part, quand *l'atmosphère renferme aussi un principe capable de saturer la potasse produite ou d'engendrer un sel alcalin en dehors de la préexistence de l'ozone libre* (1). D'autre part, c'était aussi quand l'air ou le gaz suspect recèlerait de la vapeur d'eau oxygénée, car, ajoutais-je alors, *il est une précaution essentielle qu'on ne doit jamais omettre, c'est de contrôler les indications du réactif, par l'odeur même du gaz; autrement, on pourrait confondre, par ce moyen, l'ozone, corps odorant, avec*

(1) A. Houzeau, *Nouvelle Méthode pour reconnaître et doser l'ozone.* — *Annales de Chimie et Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 466.

*la vapeur d'eau oxygénée qui est inodore et qui possède aussi la propriété de rendre l'iodure alcalin* (1). Ainsi, à cette époque, je caractérisais nettement les limites de la fidélité de mon réactif, et, si plus tard on lui a fait exactement les mêmes objections, il ne faut s'en prendre, on le voit, qu'à l'oubli des auteurs.

Mais la connaissance une fois acquise des conditions bien définies où le papier de tournesol vineux mi-ioduré se trouvait en défaut, n'était-il pas possible de circonscrire le problème à résoudre et de l'étudier à l'aide de méthodes supplémentaires capables de prouver, ce que le réactif à lui seul ne pouvait faire, l'absence ou la présence du principe similaire à l'ozone, quant à sa manière d'impressionner le papier de tournesol mi-ioduré ? On sait comment, dans un Mémoire spécial, j'ai pu, il y a deux ans, éliminer définitivement du débat météorologique l'objection des composés nitreux (2). Cependant il restait encore celle de l'influence possible, sur les papiers réactifs, de la vapeur d'eau oxygénée, à laquelle, d'ailleurs, M. Fremy, lui-même, accorde une grande importance.

C'est précisément pour examiner à son tour la valeur de cette objection, qu'il m'a fallu m'occuper tout d'abord de trouver des moyens faciles et précis de dosage de l'eau oxygénée et une méthode très-sensible pour en constater la présence, car, on ne peut se le dissimuler, les procédés de

(1) Mémoire déjà cité.

(2) Cette objection vient encore d'être récemment combattue avec succès à l'aide de nouveaux arguments, par MM. Schœnbein et Andrews. Le premier fait usage du protoxyde de thalium sans action visible sur l'acide azoteux, alors qu'il absorbe l'ozone en passant à un état supérieur d'oxydation; et le second calcine l'air dont les propriétés actives se trouvent anéanties quand il les doit à l'oxygène odorant, tandis qu'il les conserve lorsqu'il les emprunte soit au chlore, soit à l'acide nitreux.

On le voit, ces dernières expériences, tout en confirmant mes conclusions antérieures, laissent encore parfaitement intacte l'objection relative à l'eau oxygénée.

dosage proposés jusqu'à ce jour, comme, par exemple, le permanganate de potasse, n'étaient guère applicables à la question, non-seulement à cause de la facile altération du permanganate par un grand nombre de corps, mais aussi par suite de la difficulté de fixer et de définir sa sensibilité (1).

C'est donc le résultat de mes recherches entreprises sur ce nouveau sujet, dans le laboratoire de l'École des Sciences de Rouen, que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de l'Académie.

## § I. — Dosage de l'eau oxygénée.

Le principe sur lequel repose la détermination quantitative de l'eau oxygénée est identique à celui qui m'a servi à doser l'ozone (2). Voici les faits :

1° En présence de l'iodure de potassium neutre et de l'acide sulfurique en excès suffisamment étendus d'eau, l'eau oxygénée se dédouble rapidement à froid ou à chaud, suivant l'état de dilution des liqueurs, en eau et en oxygène naissant qui oxyde le potassium, pour former de la potasse, corps fixe, et expulse l'iode, corps volatil, qui colore la liqueur en jaune ou en rouge, suivant sa proportion. L'alcali formé s'unit à l'acide et donne naissance à un sel fixe et neutre (3)

$$IK + SO^3 + HO^2 = KO,SO^3 + HO + I.$$

2° Lorsque l'acide sulfurique et l'iodure neutre sont suf-

(1) On sait que le permanganate de potasse se décolore sous les influences les plus diverses : l'eau oxygénée, les composés chlorés et nitreux, les matières organiques, etc., et que dans les liquides étendus, l'épuisement de sa réaction est toujours incertain.

(2) Mémoire déjà cité.

(3) Toutefois, quand l'iodure de potassium neutre n'est pas additionné préalablement d'acide sulfurique, il semble n'avoir aucune action sur l'eau oxygénée également neutre, même après 24 heures de contact, du moins dans les conditions où j'ai opéré, c'est-à-dire avec des liqueurs très-étendues (5 centimètres cubes de dissolution = $0^{mg},20$ $HO^2$). Mais, dès qu'on fait

tisamment étendus d'eau, ils ne réagissent pas l'un sur l'autre, soit à froid, soit à chaud (1).

| Exemple : | I. | II. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| Titre de l'acide sans iodure............. | 33,0 | 33,0 |
| Titre de l'acide après l'avoir fait bouillir pendant dix minutes sans iodure........ | 32,9 | 33,0 |
| Titre de l'acide avec $0^{gr},100$ d'iodure neutre sans ébullition..................... | 33,0 | 32,9 |
| Titre de l'acide avec un mélange de $0^{gr},100$ d'iodure neutre et de $0^{gr},070$ d'iode libre, et après une ébullition de dix minutes... | 33,0 | 33,1 |

3° L'iode déplacé par l'eau oxygénée, étant volatil, peut à son tour être éliminé par la chaleur. Il ne reste plus alors dans le liquide que du sulfate de potasse, de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique, tous les deux en excès. On détermine aisément ce dernier par une liqueur alcaline titrée analogue à celle que M. Boussingault emploie pour doser avec une si grande précision l'ammoniaque des eaux.

4° De tous les corps connus, l'oxygène étant le seul capable de former de la potasse avec le métal de l'iodure employé, il en résulte que le chlore, le brome, etc., qui décomposent aussi l'iodure potassique, ne sauraient être confondus et dosés avec l'eau oxygénée, puisqu'ils ne peuvent former que des sels neutres (chlorures et bromures), sans action sur le titre de l'acide sulfurique employé.

---

intervenir l'acide, la réaction est instantanée, surtout de 40 à 50 degrés.

L'ozone, au contraire, dans l'état de concentration où le fournissent l'électrolyse de l'acide sulfurique ou la réaction de cet acide sur le bioxyde de baryum pur, décompose instantanément l'iodure potassique neutre, sans addition préalable d'acide.

Enfin, si l'on suspend au-dessus d'une dissolution d'eau oxygénée contenant par centimètre cube $10^{mg},00$ $HO^2$, un papier ioduro-amidonné neutre ou un papier à tournesol vineux mi-oduré, ces papiers bleuissent assez rapidement dans la vapeur inodore qui se dégage de la dissolution.

(1) Mémoire déjà cité.

*Mode opératoire.* — La dissolution de l'eau oxygénée neutre étant versée dans une petite fiole à fond plat, on l'additionne d'un léger excès d'acide titré dont $5^{cc}$ contiennent $6^{mg},125$ $SO^3 HO$ (1), c'est-à-dire la quantité nécessaire pour saturer la potasse que produisent $2^{mg},125$ d'eau oxygénée en réagissant sur l'iodure de potassium neutre et en excès. Ensuite on y ajoute quelques gouttes, mais de manière qu'il y en ait un excès, de la dissolution iodurée obtenue en faisant dissoudre 3 grammes d'iodure de potassium *neutre* dans 100 grammes d'eau distillée. Quand le liquide ne contient que des traces d'eau oxygénée, la réaction est lente à se produire à froid, mais on la hâte considérablement en la portant à une température d'environ 50 degrés. Dans ce cas, la liqueur prend instantanément une teinte jaune ou rouge, suivant sa richesse en peroxyde d'hydrogène. On termine l'opération en portant le tout à l'ébullition pendant quelques minutes, jusqu'à complète décoloration du liquide. On laisse refroidir, et on détermine la quantité d'acide sulfurique non absorbée par la potasse, à l'aide d'une liqueur alcaline (2) et de la teinture de tournesol sensible.

Cette méthode est simple et très-expéditive. Un essai n'exige pas plus de dix minutes. De plus, elle est d'une grande précision, car sa sensibilité ne dépend uniquement que de la dilution des liqueurs titrées. Or, dans les titrages opérés avec une liqueur alcaline préparée comme je l'ai dit, on se trompe difficilement d'une goutte de la burette divisée en dixièmes de centimètre cube, soit un demi-dixième de

(1) Cet acide se prépare avec $1^{gr},225$ d'acide sulfurique monohydraté ($SO^3.HO$), auquel on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former un litre.

(2) Celle que j'emploie maintenant dans les essais alcalimétriques, qui exigent une grande précision, se compose d'une *dissolution alcoolique de potasse* ou *de soude* étendue d'une quantité suffisante d'eau bouillie. Une pareille dissolution ne contient pas de carbonate, et permet un titrage net et sans hésitation des liqueurs acides les plus diluées.

centimètre cube. Le titre de la liqueur alcaline étant par exemple de $27^{cc}$ pour $5^{gr}$ acide $= 2^{mg},125\ HO^2$, on voit qu'on peut doser l'eau oxygénée à $0^{mg},004$ près. Dans tous ces essais, il est indispensable d'employer de l'eau bouillie (1).

Si, au lieu d'être neutre, la dissolution de peroxyde d'hydrogène était rendue alcaline par un alcali libre ou carbonaté, ou si elle avait une réaction acide, on pourrait encore en effectuer le dosage par ma méthode. Il suffirait ou de neutraliser exactement la liqueur avant l'addition de l'acide titré et de l'iodure de potassium, ou de déterminer par un essai préalable, en opérant sur une portion de la dissolution oxygénée, la valeur de l'alcalinité ou de l'acidité par l'acide ou l'alcali titrés, et à défalquer ces résultats de ceux fournis dans la dernière opération par la réaction mutuelle de l'acide et de l'iodure sur l'eau oxygénée.

Voici, du reste, les documents qui justifient les dernières assertions qui précèdent.

**I. Dosage de l'eau oxygénée dans une liqueur neutre.**

A. *Dosage de l'eau oxygénée, l'absorption par l'acide et l'iodure ayant lieu à froid.*

DÉTAILS :

| | |
|---|---|
| Dissolution oxygénée neutre......... | 1 centimètre cube. |
| Acide titré......................... | $5^{cc} = 12^{mg},25\ SO^3\ HO$. |
| Iodure neutre...................... | 1 centimètre cube. |
| Durée du contact entre les réactifs.... | 18 heures. |
| Coloration jaune intense de la liqueur. | |

| | | cc | $SO^3\ HO$ mg | $HO^2$ mg |
|---|---|---|---|---|
| Titre de l'acide d'après la solution normale de potasse.. | avant.. | 21,4 | = 12,25 | = 4,2. |
| | après.. | 19,5 | | |
| Différence............. | | 1,9 | | = 0,38 $HO^2$. |

(1) *Voir* le Mémoire déjà cité pour la préparation de l'iodure de potassium pur et la manière d'éviter quelques autres causes d'erreur.

B. *Dosage de l'eau oxygénée, l'absorption par l'acide et l'iodure ayant lieu à chaud.*

| | |
|---|---|
| Même dissolution oxygénée neutre.... | 1 centimètre cube. |
| Acide titré........................ | $5^{cc} = 12^{mg},25\ SO^3HO$. |
| Iodure neutre...................... | 1 centimètre cube. |
| Durée du contact entre les réactifs à 60 degrés...................... | 3 minutes. |
| Coloration jaune intense de la liqueur. | |

| | | | $SO^3HO$. | $HO^2$. |
|---|---|---|---|---|
| Titre de l'acide d'après la solution normale de potasse.. | avant.. | $21^{cc},4$ = | $12^{mg},25$ = | $4^{mg},2$. |
| | après.. | 19,5 | | |
| Différence............. | | 1,9 = | $0^{mg},38\ HO^2$. | |

Résumé :

| | | |
|---|---|---|
| $HO^2$ trouvé dans 1 centimètre cube de la dissolution..... | par absorption faite à froid........ | $0^{mg},38$ |
| | par absorption faite à chaud....... | 0,38 |
| Différence........................... | | 0,00 |

**II. Dosage de l'eau oxygénée dans une dissolution rendue alcaline par la baryte.**

Dissolution oxygénée à employer = 4 centimètres cubes.

1^re^ Opération. — *Détermination de l'influence de l'alcali; réaction de l'acide titré sur l'eau oxygénée,* sans l'intervention de l'iodure de potassium.

| | |
|---|---|
| Dissolution oxygénée employée...... | 2 centimètres cubes. |
| Acide titré........................ | $5^{cc} = 12^{mg},25\ SO^3HO$. |

| | | |
|---|---|---|
| Titre de l'acide d'après la solution normale de potasse........ | avant le contact de la liqueur oxygénée alcaline......... | $25^{cc},0$ |
| | après le contact de la liqueur oxygénée alcaline......... | 24,3 |
| D'où influence de l'alcali de la liqueur oxygénée... | | 0,7 |

2ᵉ Opération. — *Dosage de l'eau oxygénée; réaction de l'acide titré sur l'eau oxygénée,* avec l'intervention de l'iodure de potassium.

Autre partie de la dissolution oxygénée employée = 2 centimètres cubes.

| | |
|---|---|
| Acide titré........................ | $5^{cc} = 12^{mg},25$ $SO^3$ HO. |
| Iodure de potassium................ | 1 centimètre cube. |

| | | |
|---|---|---|
| Titre de l'acide d'après la solution normale de potasse........... | avant le contact de la liqueur oxygénée alcaline et l'iodure de potassium.... | 25,0 cc |
| | après le contact de la liqueur oxygénée alcaline et l'iodure de potassium.... | 22,3 |
| D'où influence de l'alcali et de $HO^2$ de la liqueur oxygénée.................. | | 2,7 |
| A déduire l'influence de l'alcali seul...... | | 0,7 |
| Soit : Influence de $HO^2$................ | | 2,0 = 0,34 mg HO |
| d'où $HO^2$ trouvé dans les 4 centimètres cubes de la liqueur oxygénée alcaline........ | | = 0,68 mg |

On procède d'une façon analogue pour doser l'eau oxygénée dans une dissolution acide.

## § II. — Recherche de l'eau oxygénée.

La rapidité avec laquelle l'iodure de potassium est décomposé même par de petites quantités de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide et avec le concours de la chaleur, et la coloration jaune plus ou moins foncée que prend la liqueur à la suite du déplacement de l'iode, m'a suggéré depuis longtemps l'idée de me servir de cette réaction comme un moyen qualitatif pour accuser la présence de l'eau oxygénée dans une dissolution quelconque. Seulement, ce n'est que dans ces derniers temps que j'ai soumis,

par nécessité, ce moyen à des épreuves multipliées, ainsi qu'on le verra plus loin, pour augmenter beaucoup sa sensibilité, quoique naturellement elle fût déjà considérable sans le concours d'aucun artifice.

Étant donné un liquide incolore dans lequel on soupçonne la présence de petites quantités de peroxyde d'hydrogène, il suffira de l'acidifier par quelques gouttes d'acide sulfurique très-dilué (l'acide titré précédent peut être encore employé avec avantage dans cette recherche) et d'y ajouter une ou deux gouttes d'une dissolution d'iodure de potassium neutre au dixième ou un centimètre cube de la dissolution au centième. Si après dix minutes de contact *à froid* aucune coloration jaunâtre n'apparaît, c'est que le liquide ne renferme pas $\frac{1}{300000}$ d'eau oxygénée. Dans ce cas, on le chauffe à environ 50 degrés, et alors s'il devient jaune, c'est un indice de la présence du peroxyde d'hydrogène. On peut ainsi reconnaître ce corps alors que l'eau n'en contient que $\frac{1}{800000}$ de son poids. L'apparition de la couleur jaune par la chaleur, quand elle ne s'est pas manifestée à froid, est un phénomène caractéristique de l'eau oxygénée, car les corps qui, dans les mêmes conditions, peuvent se comporter d'une façon analogue sur l'iodure alcalin, comme, par exemple, les nitrites et les hypochlorites (1), réagissent immédiatement à froid.

On conçoit, d'après cela, que si le mélange d'acide, d'iodure et du liquide soumis à l'examen, au lieu de prendre une coloration seulement à chaud, se colorait déjà à froid, la réaction n'aurait plus la même valeur comme preuve de la présence du peroxyde d'hydrogène. C'est pour éviter cette cause d'erreur, que je recommande d'acidifier toujours la liqueur à examiner, avant l'addition de l'iodure. En portant à l'ébullition, pendant quelques minutes, cette liqueur

(1) Les nitrates et les chlorures, et autres sels qui sont décomposés ordinairement par l'acide sulfurique, ne le sont jamais, même à l'ébullition, dans les liquides très-dilués.

préalablement acidifiée, on détruit les acides, et l'iodure potassique, ajouté ultérieurement, n'est plus impressionné que par le peroxyde d'hydrogène. L'expérience prouve d'ailleurs que l'eau oxygénée perdue par l'ébullition d'une liqueur oxygénée acide et très-diluée peut être nulle ou très-faible, ainsi qu'on le voit dans les exemples suivants :

| | |
|---|---|
| Volume de l'eau distillée employée .......... | 10 centimètres cubes. |
| Eau oxygénée titrée ajoutée................ | $1^{cc}$ contenant de $0^{mg},26$ à $0^{mg},30$ $HO^2$. |
| Acide ajouté.......... | $5^{cc} = 12^{mg},25$ $SO^3 HO$. |

Après l'ébullition plus ou moins prolongée de ce mélange, on verse l'iodure pour opérer ensuite le titrage.

Voici les résultats obtenus :

| | Durée de l'ébullition. | | |
|---|---|---|---|
| | Deux minutes. | Cinq minutes. | Quinze minutes. |
| | mg | mg | mg |
| $HO^2$ mis ...... | 0,26 | 0,26 | 0,30 |
| $HO^2$ trouvé.... | 0,26 | 0,30 (1) | 0,28 |
| Différence..... | 0,00 | + 0,04 | — 0,02 |

Néanmoins, dans le cas de la coexistence du peroxyde de fer et des nitrites, la destruction de ces derniers par l'acide sulfurique entraîne inévitablement une perte équivalente d'eau oxygénée servant à l'oxydation de l'acide nitreux expulsé. Aussi, dans ces circonstances, n'est-il possible de constater par mon procédé le peroxyde d'hydrogène qu'autant qu'il y en a un excès par rapport aux sels dont les acides sont susceptibles, lorsqu'on les met en liberté, de passer à un état supérieur d'oxydation.

---

(1) On attribue cette augmentation, à l'ébullition qui était trop tumultueuse, et qui a amené une projection de la liqueur acide.

A côté de cette résistance à la décomposition qu'offre une dissolution très-étendue d'eau oxygénée, quand elle est soumise à l'action d'une température de 100 degrés, il n'est pas sans intérêt de montrer ce que devient

Un mode opératoire destiné à augmenter beaucoup encore la sensibilité de la méthode qualitative, surtout quand on expérimente le soir, à la lumière artificielle, consiste à condenser dans une goutte de chloroforme pur (1) tout l'iode dissous dans la liqueur soumise à l'expérience, et dont la faible proportion est insuffisante pour la colorer en jaune visible. La coloration rose que prend alors le chloroforme, par une propriété bien connue, indique à l'observateur que l'iodure a été altéré, et par suite qu'il existe des traces de peroxyde d'hydrogène dans la liqueur soumise à l'examen. Mais dans ces limites de dilution extrême, la réaction serait trop lente à froid; il faut chauffer pendant quelques minutes la liqueur à environ 50 degrés en l'agitant pour faciliter la dissolution de l'iode par le chloroforme.

---

une semblable dissolution lorsqu'elle est abandonnée à elle-même dans un vase fermé.

| Époque du titrage. | $HO^2$ contenu dans $1^{cc}$ de la dissolution ayant une réaction acide. |
|---|---|
| | mg |
| 22 mars 1866 | 0,39 |
| 23 » | 0,37 ? |
| 26 » | 0,38 |
| 27 » | 0,38 |
| 30 » | 0,36 |
| 5 avril | 0,34 |
| 11 » | 0,28 |
| 17 » | 0,28 |
| 23 » | 0,28 |
| 28 » | 0,21 |

Cette dissolution d'eau oxygénée, comme toutes celles que j'ai employées dans ce travail, provenait de la réaction de l'acide carbonique sur le bioxyde de baryum (procédé de M. Duprey). Mais comme une pareille eau oxygénée renferme toujours du bicarbonate de baryte en dissolution, qui en accélère a décomposition, je le précipite par l'acide sulfurique. C'est pour cette raison que la liqueur oxygénée ci-dessus avait une réaction acide.

(1) Du moins, du chloroforme suffisamment lavé pour qu'il soit sans action sur l'iodure.

Malgré la sensibilité déjà si grande de cette méthode qualitative pour apprécier la présence de l'eau oxygénée dans une liqueur très-diluée, elle pouvait être encore insuffisante dans son application à la recherche de la nature du principe auquel l'air de la campagne emprunte son activité chimique, recherche pour laquelle ce travail sur le dosage de l'eau oxygénée avait été, il ne faut pas l'oublier, exclusivement entrepris. De là une nouvelle nécessité de tenter à reculer encore davantage les limites de cette sensibilité.

## § III. — Concentration d'une dissolution très-étendue d'eau oxygénée.

L'idée qui se présente de suite à l'esprit, c'est de n'appliquer l'iodure de potassium qu'à la liqueur oxygénée préalablement réduite par une concentration appropriée.

Plusieurs modes de concentration ont été essayés, et, bien que je ne me sois arrêté qu'à un seul, je les exposerai brièvement, parce que quelques-uns de leurs résultats modifient nos idées actuelles sur les propriétés du peroxyde d'hydrogène, et que, par leur nature, ils complètent ainsi l'histoire chimique même du singulier corps découvert par l'illustre Thenard.

La concentration d'une dissolution très-étendue d'eau oxygénée peut s'effectuer :

1° *Par le vide sec* (1), ainsi que Thenard l'avait déjà appliqué.

Exemple :

| | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| | | mg | mg | mg |
| $HO^2$ | mis dans 30 centimètres cubes d'eau acidulée par $SO^3$..... | 0,38 | 0,38 | 0,32 |
| | retrouvé après réduction à 5 centimètres cubes ou à $1^{cc}$,5... | 0,24 | 0,24 | 0,22 |
| | Reste...... | 0,14 | 0,14 | 0,10 |

Durée moyenne de la concentration : 47 heures.

(1) On obtient encore une concentration dans l'air confiné en faisant usage d'une cloche rodée et de chaux vive.

2° *Par la chaleur*, en évaporant seulement de faibles quantités d'eau à 90 degrés dans une capsule en porcelaine.

EXEMPLE :

| | | I. | II. | III (1). |
|---|---|---|---|---|
| | | mg | mg | mg |
| $HO^2$ | mis dans 30 centimètres cubes d'eau acidulée par $SO^3$..... | 0,38 | 0,38 | 0,38 |
| | retrouvé après réduction à 3 ou 4 centimètres cubes....... | 0,34 | 0,22 | 0,22 |
| | Perte.... | 0,04 | 0,16 | 0,16 |

Durée de la concentration : 50 minutes.

Résultat identique en substituant, dans un autre essai, l'évaporation au bain-marie à l'évaporation à feu nu.

On s'assure d'ailleurs trois fois de suite, par des expériences comparatives faites sur 30 centimètres cubes d'eau pure (2), que dans des conditions d'évaporation identiques il ne se produit pas d'eau oxygénée.

Mais, si au lieu d'opérer sur 30 centimètres cubes d'une dissolution oxygénée contenant en totalité $0^{mg},38$ $HO^2$, on évapore la même quantité de perxoyde dilué dans trois ou quatre fois plus de la même eau pure, jusqu'à réduction à 2 ou 3 centimètres cubes, on ne retrouve plus de traces de peroxyde d'hydrogène (3).

La concentration par la chaleur a donc une limite; elle paraît inefficace sur de grandes masses de liquide. Cependant, en évaporant 50 centimètres cubes d'une dissolution

(1) Dans cette expérience, l'addition de l'acide pour donner plus de stabilité à l'eau oxygénée n'avait pas eu lieu.

(2) Surtout privée d'un principe qui réagit sur l'iodure acidulé (nitrite d'ammoniaque ?).

(3) Pendant que j'étudiais cette question, M. Schœnbein, de son côté, en faisait aussi l'objet de ses recherches, mais presque exclusivement au point de vue de l'action de la chaleur sur les dissolutions étendues de peroxyde d'hydrogène. Mes résultats, sur ce point, s'accordent en général assez bien avec ceux qu'il a déjà publiés. Cependant, ce chimiste ne s'est pas occupé de chercher un moyen pratique et efficace de concentration desdites dissolutions, ni un mode nouveau de dosage du peroxyde d'hydrogène.

plus riche, contenant 371^mg,5 $HO^2$ et mèlée accidentellement à des traces de bicarbonate de baryte, la concentration peut s'effectuer encore, quoique avec une grande perte.

EXEMPLE :

| | | | $HO^2$ |
|---|---|---|---|
| $HO^2$. | mis dans 50 c. cubes d'eau.. | mg 371,5, soit pour 1 c. cube. | mg 7,430 |
| | retrouvé après réduction à 20 c. cubes....... | 198,6, soit pour 1 c. cube. | 9,934 |
| | Perte..... | 172,9 Gain.......... | 2,504 |

3° *Par la distillation* dans un appareil clos, la dissolution oxygénée n'étant pas chauffée au delà de + 20 à + 35 degrés, et le récipient dans lequel elle le condense étant refroidi par de la glace.

EXEMPLE :

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. — $HO^2$ | mis dans 10 c. cubes d'eau..... | mg 5,200, dont 1 c. cube. | mg 0,520 |
| | retrouvé après réduction à + 20 degrés à 1 c. cube........ | 1,701, ci.......... | 1,705 |
| | Perte...... | 3,499 Gain..... | 1,185 |

Cette expérience montre que dans un mélange d'eau et de peroxyde d'hydrogène, c'est l'eau qui passe la première à la distillation.

Ce fait est confirmé d'une manière plus détaillée par l'observation suivante :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| II. — $HO^2$ | mis dans 45 c. cubes d'eau contenant du bicarbonate de baryte en disssolution. | | | 67mg,230 |
| | retrouvé dans | 28cc | passés à la distillon.. | traces indosables. |
| | | 10 | passés ensuite à la distillon.. | quantités indos. |
| | | 7 | passés encore plus tard à la distillon.. | forte proportion. de peroxyde (1). |
| Eau passée à la distillon.. | | 45 | | |

Même expérience en poussant encore la distillation jusqu'à siccité :

| | | |
|---|---|---|
| III. — $HO^2$ | mis dans 20 centimètres cubes d'eau. | 25mg,78 |
| | retrouvé dans 17cc,5 de la partie distillée après évaporation à siccité à + 35 degrés................ | 14,75 (2) |
| | Perte.......... ..... | 11,03 |

Durée de la distillation : 8 heures.

En résumé, il résulte de ces faits qu'on peut séparer, par voie de distillation, le peroxyde d'hydrogène des impuretés fixes qu'il contient, et pour l'obtenir à l'état plus concentré de ses dissolutions étendues, il faut perdre les deux premiers tiers qui passent à la distillation et ne recueillir que le dernier tiers.

4° *Par la congélation partielle.*

En effet, si à l'aide d'un mélange réfrigérant, on glace

---

(1) Un accident survenu dans la dernière partie du titrage n'a pas permis de connaître exactement cette proportion. Mais, d'après la forte coloration rouge de la liqueur, on ne peut douter qu'elle ne soit très-notable.

(2) Il est extrêmement probable, d'après l'expérience précédente, que si au lieu de ces 17cc,5, on n'avait recueilli que les 7 derniers centimètres cubes qui ont passé à la distillation, ils eussent contenu les 14 milligrammes de $HO^2$ retrouvés, et alors la concentration eût été réelle.

en grande partie seulement, et non en totalité, la dissolution oxygénée renfermée dans une éprouvette hermétiquement close (1), en ayant soin de l'agiter constamment, on retrouve, dans les quelques centimètres cubes de la dissolution respectés par le froid, une fraction importante du peroxyde d'hydrogène qui primitivement était dispersé dans toute la masse du liquide,

Exemples :

| | | |
|---|---|---|
| I. — $HO^2$ | mis dans 100 centimètres cubes d'eau pure. | 0,34 mg |
| | retrouvé après réduction du liquide au dixième | 0,22 |
| | Perte | 0,12 |
| II. — $HO^2$ | mis dans 300 centimètres cubes d'eau pure. | 0,49 mg |
| | retrouvé après réduction du liquide à 12 centimètres cubes | 0,27 |
| | Perte | 0,22 |
| III. — $HO^2$ | mis dans 500 centimètres cubes d'eau pure. | 0,34 mg |
| | retrouvé après réduction du liquide à 10 centimètres cubes | 0,24 |
| | Perte | 0,10 |

Durée de la congélation : $1^h 30^m$.

(1) Je me sers ordinairement d'éprouvettes minces à gaz d'une capacité variant de 100 à 500 centimètres cubes. Elles sont toutes munies d'un bouchon en liége percé d'un trou à travers lequel passe un petit tube bouché par un bout et d'une capacité d'environ 10 centimètres cubes. On divise soi-même ce tube en centimètres et en demi-centimètres cubes ; il sert à guider l'opérateur en lui permettant d'apprécier aisément, à la fin de la congélation, le volume du liquide concentré, car l'extrémité ouverte de ce tube affleure la surface interne du bouchon. Pour plus de sécurité dans la fermeture, on adapte à ce dernier une coiffe en caoutchouc.

La congélation partielle est une opération qui doit être surveillée. Il faut agiter constamment l'éprouvette par un mouvement de rotation et la retirer de l'appareil frigorifique toutes les deux ou trois minutes pour la renverser de haut en bas afin de bien mélanger les couches liquides. Le lavage de chaque dépôt de glace en est ainsi plus parfait, et la concentration du liquide non congelé mieux réussie.

La congélation partielle est donc un moyen efficace pour concentrer de très-petites quantités de peroxyde d'hydrogène réparties dans un grand volume de liquide. De tous ceux qui viennent d'être passés en revue, c'est sans contredit le plus simple, le plus rapide et le plus pratique. C'est aussi le seul que je recommande (1).

Quant aux diverses sources de froid qui ont été employées dans ces recherches (sel marin et glace, acide chlorhydrique et sulfate de soude, ammoniaque liquide), j'ai donné la préférence à cette dernière, tant à cause de son énergie, qu'à cause de la commodité et de la propreté que comporte son emploi avec l'appareil Carré (2).

Enfin, pour donner à ces divers essais sur la concentration du peroxyde d'hydrogène par la congélation de ses dissolutions, une garantie qui défiât toute critique, il était important de s'asurer si le traitement auquel on soumettait les dissolutions n'était pas de nature à favoriser accidentellement la production de petites proportions d'eau oxygénée. L'objection pouvait être d'autant plus fondée, que depuis quelque temps, les travaux de M. Schœnbein tendent à faire admettre la formation de ce singulier principe dans des circonstances où l'on était bien loin de la soupçonner.

---

(1) Dans les nombreuses congélations que j'ai opérées, il m'est arrivé souvent d'observer dans le même liquide deux congélations successives. A la première impression du froid, la dissolution se prend en masse en présentant une magnifique cristallisation que l'agitation brise aisément d'abord, et qu'elle fait ensuite disparaître entièrement. Les cristaux se redissolvent. En continuant l'action du mélange réfrigérant, une nouvelle solidification de l'eau s'opère, mais avec un autre aspect. La glace se dépose en couches minces et compactes sur les parois de l'éprouvette en offrant la plus grande résistance au mouvement et au choc.

Au point de vue du succès de l'opération qui nous occupe, il faut éviter autant que possible la première cristallisation et favoriser au contraire la seconde.

(2) En effet, l'éprouvette à congélation baigne seulement dans de l'alcool ordinaire, ce qui en rend la manipulation très-aisée.

La question est, en effet, délicate, et a présenté à mon examen les plus grandes difficultés. J'avoue même avoir fait fausse route, avant d'être suffisamment fixé sur ces difficultés, et avoir pris pour du peroxyde d'hydrogène ce qui n'en était pas (1). Je ferai peut-être un jour de ces complications imprévues et de ces divers obstacles, l'objet d'une communication spéciale.

Pour le moment, qu'il me suffise de montrer quelles sont les preuves que je donne à l'appui de la certitude acquise, que le traitement en question est impuissant à produire de l'eau oxygénée.

On a soumis à la congélation partielle et dans des conditions identiques de volume, de durée, d'exposition à la lumière, etc., 100, 300 et 500 mètres cubes de *la même eau pure* que celle qui a servi aux expériences précédentes, et les résidus liquides occupant un volume de 10 centimètres cubes étant ensuite soumis à la méthode quantitative ou essayés par la méthode qualitative beaucoup plus sensible, n'ont toujours et constamment fourni que des résultats négatifs.

EXEMPLE :

500 centimètres cubes d'eau pure, soumis à la congélation partielle ont fourni 10 centimètres cubes, qui, additionnés de $5^{cc}$ acide $= 12^{mg},25$ $SO^3,HO$ et de quelques gouttes d'iodure neutre, n'ont donné *aucune coloration* à chaud. Le titre de l'acide n'a pas changé.

| | | |
|---|---|---|
| Titre de l'acide | avant...... | $21^{cc},2$ |
| | après ...... | 22,2 |

Répétant l'expérience au moins *dix fois* et avec des volumes variables de liquide, il a été impossible d'observer

(1) *Voir* le renvoi des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 430.

sur les résidus liquides la moindre coloration rose du chloroforme, par mon procédé, ou la moindre coloration bleue de l'acide chromique éthéré, par la méthode de M. Schœnbein.

En ajoutant au contraire à 500 centimètres cubes de cette même eau pure seulement de $0^{mg},015$ à $0^{mg},020$ de peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire une quantité impossible à reconnaître directement sur le liquide, on la constate très-aisément sur le produit de la concentration par le froid, c'est-à-dire enfin qu'on décèle en réalité dans cette eau jusqu'à $\frac{1}{25\,000\,000}$ de son poids d'eau oxygénée.

En conséquence, on peut avoir confiance dans les résultats de la concentration des liquides par la congélation partielle.

### § IV. — Marche a suivre pour rechercher l'eau oxygénée.

Des faits qui précèdent, on peut déduire la marche suivante pour rechercher l'eau oxygénée.

Opérer sur 1, 2, 3 ou 4 centimètres cubes de liqueur (1) qu'on acidule au moment de l'essai, dans le cas où elle serait neutre ou alcaline, par une quantité suffisante d'acide sulfurique très-dilué ($5^{cc}$ acide $= 6^{mg},125\ SO^3, HO$). L'addition d'une ou deux gouttes de la dissolution d'iodure de potassium neutre au dixième ou d'un centimètre cube de la dissolution au centième, ne doit toujours avoir lieu qu'après avoir acidulé la liqueur.

1er *Essai.* — Il y a coloration jaune ou rouge à froid : d'où possibilité de la présence de l'eau oxygénée ou des nitrites et autres sels analogues.

2e *Essai.* — Recommencer alors l'opération ci-dessus,

---

(1) Ordinairement, je me sers, pour faire ces essais, de petits tubes minces, bouchés et aplatis par un bout, et d'un diamètre d'environ 1 centimètre.

après avoir fait bouillir préalablement la liqueur pendant deux à trois minutes. Ajouter ensuite l'iodure. S'il y a encore coloration : indice de la présence du peroxyde d'hydrogène.

3$^e$ *Essai.* — Il n'y a pas de coloration à froid, mais il y en a une à chaud : indice de l'existence de l'eau oxygénée.

4$^e$ *Essai.* — Il n'y a pas de coloration ni à froid, ni à chaud.

Ajouter alors au mélange de la liqueur d'essai, avec l'acide et l'iodure, une grosse goutte de chloroforme et agiter le tout pendant cinq à six minutes à la température d'environ 50 degrés.

S'il y a coloration rose du chloroforme : indice encore du peroxyde d'hydrogène.

S'il n'y a pas coloration du chloroforme, il faut en conclure ou que la liqueur ne renferme pas d'eau oxygénée, ou qu'elle n'en contient qu'une quantité inférieure à la sensibilité du réactif. Dans ce cas, le liquide doit être concentré selon les circonstances, au dixième ou au centième de son volume primitif par la congélation partielle, et le résidu liquide ainsi obtenu est ensuite soumis à la série d'essais qui vient d'être exposée.

RÉSUMÉ.

Les observations consignées dans ce Mémoire mettent en évidence les faits suivants :

I. En présence d'un acide, l'eau oxygénée décompose, soit à froid, soit à chaud, l'iodure de potassium neutre. Il se forme de l'iode qui est mis en liberté et de la potasse qui s'unit à l'acide, d'après l'équivalence :

$$HO^2 + IK + AC = HO + KO, AC + I.$$

II. Il suit de là qu'on peut apprécier par un simple essai alcalimétrique la quantité de l'eau oxygénée d'après la proportion de la potasse formée.

La dissolution d'iodure usitée par ce dosage se prépare avec 3 grammes de sel et 100 grammes d'eau.

L'acide titré a pour composition

$$5^{cc} = 6^{mg},125\ SO^3, HO = 2^{mg},125\ HO^2.$$

La liqueur alcaline titrée s'obtient avec une *dissolution alcoolique* de potasse ou de soude, étendue d'une quantité suffisante *d'eau bouillie*.

On effectue le dosage du peroxyde d'hydrogène, en versant d'abord l'acide titré dans la dissolution oxygénée neutre, et en y ajoutant ensuite un léger excès d'iodure de potassium neutre (ordinairement quelques gouttes). On chauffe le mélange dans une petite fiole à fond plat pour aider la réaction, et on porte à l'ébullition pour expulser entièrement l'iode. Après avoir transvasé la liqueur dans un verre et avoir lavé la fiole avec de l'eau bouillie, on la colore par quelques gouttes de tournesol sensible et on opère le titrage avec la liqueur alcaline en se conformant aux précautions signalées par M. Boussingault, dans son important travail sur l'ammoniaque des eaux.

III. Lorsque l'acide sulfurique et l'iodure neutre sont suffisamment étendus d'eau, ils ne réagissent pas l'un sur l'autre, soit à froid, soit à chaud.

IV. Contrairement à ce que l'on observe pour l'ozone, l'eau oxygénée faible semble ne pas réagir sur l'iodure de potassium quand les dissolutions sont neutres.

V. Mais la vapeur du peroxyde d'hydrogène bleuit néanmoins, à l'instar de l'ozone, le papier ioduro-amidonné et le papier de tournesol vineux mi-ioduré.

VI. Une dissolution très-faible d'eau oxygénée (30 centimètres cubes $= 0^{mg},38\ HO^2$) peut se concentrer dans le vide sec (confirmation d'une ancienne observation de Thenard).

VII. Elle se concentre aussi dans l'air confiné desséché par la chaux vive.

VIII. La chaleur peut concentrer aussi les dissolutions faibles d'eau oxygénée quand elle s'exerce sur des quantités restreintes de liquide (30 à 50 centimètres cubes).

IX. On concentre aussi l'eau oxygénée par distillation. Dans ce cas, c'est l'eau pure qui passe la première à la distillation.

X. Il est possible, par la distillation, de séparer tout à la fois l'eau oxygénée des matières fixes qu'elle contient, et de la plus grande partie de l'eau dans laquelle elle est dissoute.

XI. Une dissolution très-étendue d'eau oxygénée peut être mise à bouillir pendant *quelques minutes* sans éprouver de décomposition sensible.

EXEMPLE :

| | Durée de l'ébullition. | | |
|---|---|---|---|
| | Deux minutes. | Cinq minutes. | Quinze minutes. |
| | mg | mg | mg |
| $HO^3$ mis...... | 0,26 | 0,26 | 0,30 |
| $HO^3$ trouvé.... | 0,26 | 0,30 | 0,28 |

XII. Mais le moyen le plus pratique pour concentrer de grandes quantités d'une dissolution très-étendue de peroxyde d'hydrogène, consiste à la soumettre à la congélation partielle dans un appareil Carré.

EXEMPLE :

| | | mg |
|---|---|---|
| $HO^2$ | mis dans 500 centimètres cubes d'eau pure...... | 0,34 |
| $HO^2$ | retrouvé après réduction du liquide à 10 cent. cub. | 0,24 |

XIII. *Jamais* pendant la congélation partielle de la même quantité d'eau pure, il ne se forme la plus petite trace d'eau oxygénée.

XIV. L'iodure de potassium neutre peut également servir à la recherche qualitative de l'eau oxygénée, quand celle-ci a été préalablement acidulée. La coloration jaune ou rougeâtre qu'il communique à la dissolution oxygénée suffit, dans la plupart des cas, pour caractériser le peroxyde d'hydrogène. Mais sa sensibilité est encore augmentée par l'emploi du chloroforme, que la plus petite trace d'iode libre, invisible dans l'eau, colore en violet ou en rose.

Par l'emploi simultané de la congélation partielle et du chloroforme ioduré, on peut constater la présence de l'eau oxygénée dans une dissolution qui n'en renferme que $\frac{1}{25\,000\,000}$ de son poids.

XV. Toutefois, les nitrites, les hypochlorites et autres sels analogues réagissant sur l'iodure de potassium d'une façon sembable à l'eau oxygénée, il est utile d'être prémuni contre cette cause d'erreur. De là, la nécessité de soumettre, en cas de doute, la dissolution oxygénée aux essais relatés dans le Mémoire, au § IV, *Marche à suivre pour rechercher l'eau oxygénée.*

En terminant, je me fais un devoir de signaler à l'Académie le concours dévoué et intelligent que m'a prêté, dans ces recherches, M. Édouard Touzé, mon préparateur à l'École des Sciences appliquées de Rouen.

---

# SUR DIVERS APPAREILS DE CHIMIE;

PAR M. BERTHELOT.

Je me propose de décrire et de figurer quelques appareils que j'emploie depuis plusieurs années dans mon laboratoire. Les uns sont destinés à des usages généraux; tels sont :

1° L'appareil que je désigne sous le nom de *charbon à gaz;*

2° Les pipettes à gaz mobiles.

Les autres sont relatifs à des expériences spéciales; tels sont :

3° L'appareil pour décomposer l'acide formique;

4° L'appareil pour la synthèse de l'acétylène.

## I. — CHARBON A GAZ.

L'emploi du gaz comme moyen de chauffage a remplacé presque entièrement celui du charbon dans les laboratoires. Cependant il existe certains résultats, faciles à obtenir avec le charbon, et que les lampes à gaz ordinaires ne permettent pas d'atteindre avec la même précision. Telle est l'action rayonnante d'un charbon rouge de feu, laquelle s'exerce à distance, d'une manière limitée et régulière, et sans exposer les vases à la rupture, comme le fait le jet enflammé d'un courant gazeux. Il n'est aucun chimiste, ayant besoin de chauffer légèrement le col d'un flacon ou le bec d'une cornue, de faire évaporer une goutte de liquide condensée dans un point incommode, ou bien encore de fondre une petite quantité de matière solidifiée, sans élever la température des parties voisines et sans surchauffer l'endroit où la chaleur doit être appliquée, il n'est, dis-je, aucun chimiste qui n'ait regretté l'emploi du charbon pour obtenir de semblables résultats.

L'appareil que je vais décrire (*fig.* 1, *Pl. I*) permet d'atteindre sans peine ces divers résultats. C'est une nouvelle application de la forme spéciale de lampes à gaz que j'ai déjà décrite dans ce Recueil (3e série, t. LVI, p. 214; 1859), laquelle me sert depuis dix ans pour exécuter toutes les analyses organiques, avec une facilité très-supérieure, à mon avis, à celles que présentent les lampes à gaz ordinaires.

Le *charbon à gaz* est formé par un cylindre de tôle CC, creux, long de 70 millimètres, d'un diamètre égal à 20 millimètres, et dont les bases, BB, sont fermées par des plaques de tôle. Il est percé de très-petits trous, disposés sur dix rangées parallèles à l'axe; chacune de ces rangées comprend neuf trous. Les bases sont percées chacune de neuf trous semblables, placés circulairement. A égale distance des deux bases, le cylindre est percé d'un trou beaucoup plus large, avec lequel s'ajuste un tube de laiton destiné à amener le gaz. Ce tube est soudé à son orifice avec un morceau de laiton (*ll*) qui épouse la surface du cylindre sur une étendue de 2 ou 3 centimètres carrés; il s'y trouve rattaché à l'aide de deux forts fils de fer enroulés autour du cylindre. Telle est la disposition du brûleur.

Quant au tube TT qui amène le gaz, son diamètre intérieur est de 5 à 6 millimètres, et sa longueur totale de 280 millimètres. Sur cette longueur, 95 millimètres environ, à compter depuis le cylindre de tôle, sont à découvert; puis viennent 100 millimètres cachés dans un morceau de bois PP, en forme de poignée et destiné à être saisi à la main. Le tube ressort au delà sur une longueur de 45 millimètres; puis viennent un robinet R et un ajutage A, destiné à rejoindre tout le système avec les tuyaux à gaz du laboratoire, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc.

Telles sont les dimensions de mon *charbon à gaz*. Il est facile de concevoir qu'elles peuvent être modifiées, sans en changer le principe et suivant les applications.

Pour me servir de cet appareil, je l'adapte avec un tuyau de gaz, par un long caoutchouc très-mobile ; je saisis la poignée; j'ouvre en plein le robinet, et j'enflamme le gaz. Aussitôt après, je diminue l'ouverture du robinet, de façon à réduire la hauteur des jets de flamme qui sortent par les trous à 1 ou 2 millimètres au plus. On obtient ainsi un cylindre environné d'une série de petites flammes bleuâtres, à peine visibles, et qui fournissent une chaleur si peu intense, que l'on peut tenir la main au voisinage pendant quelques instants, sans aucune sensation désagréable. On approchera ce cylindre du col des flacons, du bec des cornues, en un mot des divers objets que l'on veut échauffer, sans s'exposer à la fracture des vases. Ceux-ci se trouvent échauffés, en partie par le rayonnement, en partie par le contact des gaz chauds, mais, dans tous les cas, avec beaucoup de régularité. Après qu'ils ont subi la première impression de la chaleur, si l'on veut élever davantage la température, il suffit d'ouvrir le robinet d'une quantité presque insensible, pour voir grandir les jets de flamme, à volonté et par degrés aussi ménagés qu'on le désire. Cette manœuvre est analogue à celle qui consiste à souffler sur le charbon placé près du col d'une cornue pour en activer la combustion.

L'appareil que je viens de décrire est construit par M. Wiessnegg, fabricant d'appareils pour les laboratoires, place de la Sorbonne, bien connu des chimistes et des physiciens.

## II. — Pipettes a gaz mobiles.

Dans les nombreuses analyses de gaz que j'ai souvent l'occasion d'effectuer, je me sers, pour transvaser les gaz, de pipettes d'une forme spéciale, lesquelles représentent certaines modifications de la pipette imaginée par M. Doyère. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 7 ; 1850.)

Plusieurs personnes m'ayant prié de décrire ces modifications, je crois devoir me rendre à leur désir.

La pipette Doyère permet d'exécuter les transvasements de gaz avec une précision qui ne laisse, pour ainsi dire, rien à désirer. Mais sa forme m'a paru susceptible de diverses améliorations. En effet, cette pipette est fixée invariablement avec un support en bois, très-épais et volumineux, et elle est ajustée uniquement pour les analyses effectuées sur une cuve de forme spéciale, imaginée par M. Doyère. Dans aucun cas, cette pipette ne peut être employée sur la cuve à mercure ordinaire. Ces restrictions diminuent singulièrement l'utilité de la pipette en question. En effet, la cuve Doyère est trop petite pour se prêter commodément aux manipulations qu'exigent la récolte, la purification et la séparation des gaz.

La *fig.* 2 représente la pipette mobile dont je me sers, réduite au cinquième. Toutes les dimensions relatives en sont reproduites exactement dans la figure; elles ont été fixées avec un soin minutieux et par un long usage; elles diffèrent beaucoup de celles de la pipette Doyère.

Les *fig.* 3 et 4 représentent le pied en bois de la pipette.

Sans m'arrêter à la description de cet instrument, je vais en dire le maniement.

Après avoir rempli la pipette de mercure, on la dépose sur son support, en insérant d'abord la branche DD, tenue légèrement inclinée, dans l'ouverture de la bague M; on laisse glisser cette branche dans la bague, jusqu'à ce que la boule C repose sur la bague, dans la partie creusée à l'avance pour recevoir cette boule. En même temps qu'on laisse glisser la boule C, on introduit la boule G dans la bague demi-circulaire N, et on l'y dépose sur la partie creusée à l'avance et destinée à la recevoir. La pipette repose alors sur ses deux bagues, faisant office de supports et de coussinets.

S'agit-il de puiser un gaz contenu dans une éprouvette

ou dans un flacon, on saisit la partie DD de la main droite, à pleine main; on incline en avant la boule G, de façon à la dégager; on soulève légèrement la pipette, et on fait sortir la branche DD par l'ouverture de l'anneau M. On tient alors la pipette librement dans la main; on plonge la branche *ll* dans la cuve à mercure, et, saisissant de la main gauche l'éprouvette placée sur la cuve, on la soulève autant que possible, tandis que l'on cherche à engager la pointe de *ll* sous l'éprouvette. Dès que l'on y est parvenu, on abaisse l'éprouvette, toujours tenue de la main gauche, de façon à la faire rentrer presque entièrement sous le mercure de la cuve, tandis que la main droite, armée de la pipette, suit le mouvement de l'éprouvette. On aspire alors fortement avec la bouche par l'embouchure A, jusqu'à ce que le gaz de l'éprouvette commence à pénétrer dans la pipette. A ce moment, on diminue graduellement la succion, de façon à faire passer dans la pipette une partie seulement du gaz de l'éprouvette, sans aspirer les liquides qui peuvent être contenus dans ladite éprouvette. Il y a là quelques tours de main que l'usage apprend.

Si l'on ne réussit pas du premier coup à isoler les gaz des liquides, on refoule le gaz dans une autre éprouvette pleine de mercure, en tâchant de retenir le liquide dans la pipette. Puis on reprend le gaz à l'aide d'une deuxième pipette semblable à la première. En répétant une fois ou deux ces transvasements, on réussit aisément à séparer les gaz des liquides.

Je viens de décrire l'introduction du gaz dans la pipette. Pour le faire passer de nouveau dans une autre éprouvette, il suffit de prendre une éprouvette étroite et un peu longue, remplie de mercure, et que l'on tient sur la cuve, de la main gauche, aussi élevée que possible et presque verticale. On plonge le bec *ll* de la pipette sous le mercure, on l'introduit dans l'éprouvette et on le fait remonter jusqu'en haut : le poids de la colonne mercurielle située en DD suffit presque toujours pour refouler le gaz dans l'éprou-

vette. Au besoin, on aide ce refoulement en soufflant par l'embouchure A.

Tel est le modèle le plus simple de la pipette à gaz mobile : c'est celui qui me sert le plus souvent. La certitude qu'il donne aux transvasements gazeux permet d'opérer les analyses eudiométriques sur la cuve à mercure ordinaire et sans précautions spéciales, avec une exactitude égale à $\frac{1}{200}$ ou à $\frac{1}{300}$, ce qui suffit dans la plupart des études de chimie organique. Si l'on veut obtenir plus de précision, il faut recourir à la cuve Doyère, munie de son régulateur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII; 1850).

Cependant le modèle précédent est d'un usage assez fatigant, à cause de la nécessité d'aspirer et de refouler fréquemment les gaz, sous des pressions souvent inférieures ou supérieures de plus de 250 millimètres à la pression atmosphérique. Ces inconvénients sont plus marqués avec la pipette mobile qu'avec l'ancienne pipette Doyère, parce que les différences de pression y sont bien plus considérables.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai trouvé qu'il suffisait d'opérer les aspirations et les refoulements mécaniquement et sans le concours de la bouche. On aspire le gaz en mettant en communication l'embouchure A par un tube de caoutchouc très-épais, avec un gros ballon à robinet, de 10 à 15 litres, dans lequel on a fait le vide à l'avance. Si l'on veut refouler le gaz, on substitue à ce ballon un réservoir métallique, dans lequel on a comprimé d'avance l'air à deux ou trois atmosphères; dans ce dernier cas, le tube de caoutchouc qui établit la communication doit être relié solidement avec la pipette, sinon il se détacherait et serait projeté, au moment où l'on ouvrirait le robinet du réservoir.

On augmente singulièrement la facilité et la précision de ces manipulations, en munissant la pipette d'un robinet de verre (*fig*. 5), placé à l'origine de la partie EEE. A l'aide

de ce robinet, on règle avec la dernière précision l'aspiration et l'écoulement des gaz.

### III. — Appareil pour décomposer l'acide formique.

Dans mes expériences sur la décomposition de l'acide formique (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 861 et 901; 1864), j'avais besoin de constater un dégagement de chaleur qui se produisait au sein d'une vapeur maintenue à une température fixe assez élevée. La masse du bain employée pour conserver la température constante étant beaucoup plus grande que la masse de la vapeur, et la quantité de chaleur dégagée au sein de celle-ci dans un temps donné étant relativement peu considérable, j'ai dû adopter des dispositions spéciales pour pouvoir constater le dégagement de chaleur. Comme un problème analogue se représente assez souvent dans les études de thermochimie, je crois devoir figurer ici l'appareil dont je me suis servi (*fig.* 7).

L'artifice principal consiste à entourer l'espace où s'opère le phénomène avec un bain d'air, c'est-à-dire avec un corps gazeux et dont la masse est comparable à celle de la vapeur qui est le siége du phénomène thermique. Voici les dispositions adoptées.

C est une cornue renfermant l'acide formique et chauffée à l'aide d'un bec de gaz. Le bec de la cornue est réuni par un bouchon avec l'extrémité d'un serpentin de verre *ss*. Ce serpentin se prolonge horizontalement à son extrémité inférieure, puis il remonte, traverse un ballon EEE, dans lequel il est soudé, et débouche dans un ballon intérieur BB, placé au centre de EEE.

Le ballon EEE est pourvu à sa partie supérieure d'une courte tubulure, traversée en son centre par la tubulure supérieure du ballon intérieur BB; un bouchon *bb*, coupé en deux moitiés, ferme l'intervalle des deux tubulures.

La tubulure du ballon intérieur remonte un peu plus

haut, puis se dilate en forme d'alambic AA. Par l'ouverture supérieure de cet alambic s'engage un thermomètre $\theta\theta$, dont la boule arrive vers le centre du ballon BB, un peu au-dessus de quelques fragments de mousse de platine, placés eux-mêmes au-dessus de l'orifice du serpentin. D'autre part, l'alambic AA est muni d'un tube latéral, par lequel s'échappent les gaz et les vapeurs. Celles-ci se condensent dans le récipient RR; les gaz sont recueillis plus loin, dans une éprouvette, sur l'eau ou sur le mercure.

Tout l'appareil, entre la cornue et le récipient, est construit en verre et d'une seule pièce, entièrement soudé. Il est plongé dans un bain d'huile HHHH, jusqu'au niveau du bouchon *bb*, et maintenu par un support fixe, lequel le saisit par la tubulure située entre AA et *bb*; ce support n'a pas été représenté, pour ne pas trop compliquer la figure.

Voici comment on met en œuvre cet appareil.

On chauffe le bain d'huile (ou d'alliage) jusqu'au degré voulu; on règle alors la combustion et on agite l'huile, de façon à maintenir cette température fixe. La température est accusée par un thermomètre *tt*, placé dans le bain : soit 250 degrés, par exemple. Le thermomètre $\theta\theta$, placé dans le ballon intérieur BB, arrive en même temps à une température fixe, laquelle est généralement inférieure de 2 ou 3 degrés à celle du thermomètre plongé dans le bain. Cette différence constante résulte de l'existence d'une surface rayonnante extérieure au bain d'huile, à savoir la surface des tubulures.

Quand les thermomètres sont devenus stationnaires, on fait bouillir l'acide formique contenu dans la cornue; la vapeur s'échauffe dans le serpentin et prend exactement la température du bain, comme je m'en suis assuré en supprimant la mousse de platine : les deux thermomètres se mettent alors complétement en équilibre.

Mais si on laisse en place la mousse de platine, elle détermine la décomposition de la vapeur, avec un dégagement

de chaleur accusé par le thermomètre θθ et qui se maintient pendant toute la durée du passage de la vapeur.

Je viens de décrire l'appareil que j'ai mis en œuvre dans la plupart de mes expériences. Mais j'ai eu aussi recours à quelques dispositions différentes. Par exemple, on peut enrouler le serpentin autour du ballon EEE, ce qui donne un peu plus de solidité à l'appareil. J'ai encore employé des appareils dans lesquels on faisait arriver deux vapeurs différentes par deux serpentins distincts, tous deux enroulés autour de EEE, et qui venaient déboucher dans le ballon BB, l'orifice de l'un des serpentins s'ouvrant au centre de l'orifice de l'autre. Toutes ces dispositions ont été réalisées par M. Alvergniat, avec l'habileté singulière que chacun lui connaît.

## IV. — Appareil pour la synthèse de l'acétylène.

J'ai décrit dans ce Recueil (3e série, t. LXVII, p. 67; 1863) la synthèse de l'acétylène par l'union directe du carbone avec l'hydrogène; mais je n'ai pas publié ici la figure de l'appareil que j'emploie pour cette expérience. Comme il est fort simple et facile à construire par le premier venu, je crois devoir le figurer (*fig.* 6).

On produit la combinaison dans un ballon à deux pointes OOOO, ouvert aux deux extrémités de son plus grand diamètre. Les ouvertures sont fermées par des bouchons, MM, dont chacun est percé de deux trous, traversés par deux tubes de verre. L'un d'eux, *t*, livre passage à l'hydrogène; l'autre, T, à un pôle de la pile, c'est-à-dire à une tige métallique KK, ajustée avec le tube de verre à l'aide d'un tube de caoutchouc, C, et glissant dans ce dernier tube à frottement doux. L'extrémité extérieure de la tige métallique peut être liée à volonté en K avec l'un des pôles d'une pile de cinquante éléments Bunsen. L'extrémité intérieure de cette même tige P supporte un crayon de charbon de cornue Q.

Pour faire marcher l'appareil, on chasse l'air du ballon,

à l'aide d'un courant d'hydrogène pur et suffisamment prolongé. Puis on met les tiges métalliques en communication avec les pôles de la pile ; on rapproche les charbons, de façon à produire l'arc électrique. L'acétylène prend aussitôt naissance, et il est entraîné à mesure par le courant gazeux, dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

## NOUVEAU THERMOMÈTRE POUR LES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES AU POINT D'ÉBULLITION DU MERCURE;

Par M. BERTHELOT.

Il n'est aucun chimiste ou physicien qui n'ait eu l'occasion de regretter l'absence d'un thermomètre sensible et peu volumineux, destiné à mesurer les hautes températures. C'est surtout en chimie organique et dans l'exécution des distillations fractionnées, qui se présentent sans cesse, que cette lacune se fait vivement sentir. Jusque vers 330 à 350 degrés, le thermomètre à mercure répond à tous les besoins, bien qu'au voisinage de ces hautes températures ses indications exigent des corrections de 15 et 20 degrés, lorsqu'on veut tenir compte de la portion de la tige extérieure au vase distillatoire. Mais au delà nous ne possédons aucun thermomètre susceptible d'un emploi analogue.

Ce n'est pas que l'on ne puisse mesurer dans certains cas avec une grande précision des températures plus élevées. Le thermomètre à air, surtout avec les dernières modifications que lui ont fait subir M. Regnault et M. H. Deville, permet d'évaluer de très-hautes températures. Mais c'est un instrument d'un volume considérable, car il occupe au moins 300 à 400 centimètres cubes, circonstance qui n'en permet l'emploi que pour mesurer la tempéra-

ture d'un grand espace, et qui lui enlève toute sensibilité. En outre, le thermomètre à air, tel qu'il a été employé jusqu'ici, ne saurait indiquer directement les températures; celles-ci sont conclues d'un long calcul, dans lequel interviennent de nombreuses corrections.

Il restait donc à construire un thermomètre sensible, d'un volume assez petit pour se prêter à des opérations faites dans des cornues ou dans des ballons de faibles dimensions, enfin indiquant, directement et sans correction, les températures supérieures à 350 degrés.

C'est cet instrument que je crois avoir réussi à fabriquer. Le thermomètre que je vais décrire permet en effet d'atteindre 500 degrés et peut être employé jusqu'à la température à laquelle le verre des cornues commence à fondre. Il s'applique également et sans limite aux très-basses températures, inférieures au point de congélation du mercure. Au-dessus du point de ramollissement du verre, on pourrait construire un thermomètre analogue et qui serait applicable jusque vers 1200 ou 1500 degrés, à la condition de prendre un réservoir de porcelaine.

Je décrirai seulement le thermomètre à réservoir de verre, capable d'atteindre 500 degrés. Je donnerai d'abord la description de l'appareil, j'indiquerai ensuite comment on le gradue, j'en discuterai la théorie, enfin je signalerai quelques-unes des applications que j'en ai déjà faites.

## I. — Description du thermomètre.

Le nouveau thermomètre (*fig.* 8, *Pl. I*) se compose d'un réservoir d'air, d'une tige capillaire, d'un réservoir plein de mercure, d'une règle graduée et d'un support.

1° *Réservoir d'air.* — Le réservoir d'air est en verre dur, B, cylindrique, long de 40 millimètres, et d'un diamètre égal à 12 millimètres. Ses parois sont peu épaisses. Sa capacité intérieure est de 4 centimètres cubes environ.

Ces dimensions ont été adoptées afin de permettre d'introduire le thermomètre dans une cornue tubulée de 125 centimètres cubes; mais on peut les augmenter à volonté, lorsqu'on emploie des vases d'une plus grande capacité.

Le réservoir est soudé, à sa partie supérieure, avec une tige capillaire.

2° *Tige*. — La tige *tt hh llll mm nn* est longue de près de 1200 millimètres; elle est formée par un tube très-capillaire, dont le diamètre intérieur est voisin d'un cinquième de millimètre. Si l'on emploie des réservoirs d'une plus grande capacité, le diamètre intérieur du tube capillaire peut être porté jusqu'à un demi-millimètre et au delà.

Dans tous les cas, la tige doit être essayée à l'avance et avec soin, à l'aide d'une petite colonne de mercure, de façon à vérifier que son calibre intérieur est uniforme.

La tige ainsi vérifiée est soudée à la partie supérieure du réservoir B. On lui donne la forme et les dispositions représentées dans la *fig*. 8 : la partie verticale doit être longue de 730 millimètres environ; elle se termine par une grosse boule de verre Q, munie à sa partie supérieure d'une embouchure cylindrique.

La tige *tt hh llll mm nn* doit être d'une seule pièce et sans aucune soudure intermédiaire. *Ce point est essentiel*, car toute soudure donnerait lieu à une chambre intérieure, avec variation brusque de la capillarité.

Une précaution utile à observer consiste à dessécher le tube capillaire et le réservoir d'air B. A cet effet, on profite du moment où celui-ci vient d'être soudé à sa partie supérieure avec la tige capillaire, mais où il se trouve encore ouvert et terminé en pointe à sa partie inférieure. On met cette pointe ouverte en communication avec un appareil aspirateur, et l'on y exerce une aspiration continue, pendant que l'on chauffe fortement sur une lampe le réservoir Q et la tige capillaire, sur toute sa longueur suc-

cessivement : on chasse ainsi la vapeur d'eau, fortement adhérente au verre du tube capillaire. L'air rentre à mesure en S, et on peut au besoin dessécher cet air. Quand toute la tige a été chauffée, on ferme la pointe inférieure du réservoir d'air B et on laisse refroidir.

3° *Réservoir de mercure.* — Le réservoir de mercure est formé par la boule Q; il est soudé à sa partie inférieure avec la tige capillaire et s'ouvre à sa partie supérieure par un petit orifice en forme de goulot. Pour éviter l'introduction des poussières, on pose sur cet orifice un petit bouchon, lequel doit être soulevé, de façon à permettre la libre transmission de la pression atmosphérique, lorsqu'on se sert de l'instrument. On décrira tout à l'heure le remplissage de ce réservoir.

4° *Règle graduée.* — Le long de la tige *llll*, disposée verticalement, se trouve fixée une règle plate en bois RR, longue de 750 millimètres environ. Cette règle est fixée par deux petites pattes, *p*,*p*, que l'on peut serrer ou relâcher à volonté, à l'aide d'une vis, et de façon à faire glisser la règle le long de la tige *llll*. D'autre part, la règle est posée le long d'une gorge, creusée dans un appendice métallique AA adapté au pied de l'instrument.

La règle porte une double graduation : l'une, située à gauche du tube capillaire, est une division en millimètres, de haut en bas ; l'autre, située à sa droite, est une division en degrés thermométriques, construite empiriquement et à l'aide de certains points fixes que l'on indiquera tout à l'heure.

5° *Support.* — Le thermomètre est soutenu par un support très-solide et très-pesant. Ce support se compose :

1° D'une coulisse horizontale CC, sur laquelle repose la branche horizontale *hh* de la tige.

2° A la droite de cette coulisse et presque à son extrémité se trouve soudée la tige métallique TT, verticale, et d'un diamètre égal à 5 ou 6 millimètres. Cette tige

porte vers son tiers inférieur un appendice soudé AA, et muni à son extrémité libre d'une gorge verticale, destinée à soutenir la règle de bois.

3° La tige elle-même est solidement fixée sur un pied PP très-lourd, et qui donne au système une grande stabilité.

## II. — Graduation du thermomètre.

Cette graduation se compose de trois opérations : 1° *Remplissage*; 2° *Détermination des points fixes*; 3° *Graduation de l'échelle*.

### 1° *Remplissage*.

Pour remplir le thermomètre, on verse du mercure très-propre, sec et très-pur dans la boule Q, de façon à la remplir à moitié; puis on fait un vide partiel au-dessus de Q avec une machine pneumatique; on abaisse la pression jusqu'à 20 ou 25 centimètres de mercure au plus : l'air de l'appareil sort en partie à travers le mercure. On rétablit la pression atmosphérique, et le mercure s'élève dans le tube capillaire.

Pour reconnaître si le vide a été fait au degré voulu, on plonge successivement le réservoir d'air B dans de la glace fondante et dans de l'eau, prise à la température ambiante. On détermine ainsi une différence de pression intérieure et une certaine marche de la colonne mercurielle contenue dans le tube capillaire. Le nombre de millimètres parcourus par la colonne sur l'échelle doit être exprimé par un chiffre voisin du nombre de degrés qui exprime la température ambiante, si l'on veut que le thermomètre indique les températures jusque vers 500 degrés. Dans le cas où le vide n'est pas suffisant, ce chiffre est plus fort. On fait alors le vide de nouveau et jusqu'à un point un peu plus éloigné. Au contraire, si le vide était trop considérable, par exemple si on avait laissé tomber la pression à 10 ou 12 centimètres, il faudrait vider complétement le réser-

voir Q, en enlevant le mercure avec une pipette. Puis on recommencerait toute l'opération.

On a donné à la boule Q un diamètre considérable, afin que les changements de hauteur de la colonne mercurielle dans le tube capillaire n'affectent pas sensiblement le niveau du mercure dans cette boule. La masse du mercure qu'elle renferme présente encore cet avantage de rendre plus faciles et plus rapides les mouvements du mercure dans le tube capillaire *llll*. Il suffit de donner une série de petites secousses à l'instrument, pour faire prendre au ménisque sa forme normale et rendre les indications régulières.

### 2° *Détermination des points fixes*

Pour graduer l'instrument, j'ai choisi les points fixes suivants :

| | |
|---|---|
| Point de fusion de la glace. . . . . . . . . . . . . | 0° |
| Point d'ébullition de l'eau. . . . . . . . . . . . . . | 100 |
| Point d'ébullition du mercure. . . . . . . . . . . | 350 |
| Point d'ébullition du soufre. . . . . . . . . . . . | 440 |

Ces quatre points doivent être déterminés le même jour et dans un intervalle de temps assez court pour que la pression atmosphérique n'éprouve aucune variation sensible : j'entends par là une variation d'un millimètre.

Le point zéro se détermine en plongeant le réservoir d'air B et quelques centimètres de la partie capillaire *tt* dans la glace fondante, avec les précautions connues. La tige *llll* doit être disposée verticalement et avec soin. Au bout de quelques minutes, et lorsque la colonne mercurielle commence à se fixer dans la tige *llll*, on donne avec le doigt une série de légers chocs à la règle, un peu au-dessous de l'appendice AA et de façon à déterminer dans le tube capillaire une série de va-et-vient, de signes alternatifs. On amène ainsi la colonne mercurielle à son état d'équilibre définitif. Quand elle a cessé d'osciller, on

note le nombre de millimètres et de fractions de millimètre correspondants sur l'échelle divisée. C'est le point zéro, pour la pression atmosphérique de l'expérience.

Le point 100 se détermine alors en plongeant le réservoir B au sein d'un ballon, dans lequel on fait bouillir de l'eau distillée.

Le point 440 se détermine ensuite. On plonge le réservoir d'air B dans une cornue tubulée, renfermant du soufre préalablement fondu ; on ferme la tubulure de la cornue, à l'aide d'un bouchon de liége, percé d'un trou central capable de recevoir la tige capillaire *tt* et coupé en deux moitiés égales dans le sens vertical. On place d'abord le réservoir dans la cornue, fixée à l'avance par un support : la tige capillaire doit répondre à peu près au centre de la tubulure. On introduit alors entre la tubulure et la tige les deux moitiés du bouchon que l'on rapproche : ils fixent la tige capillaire à la façon ordinaire, c'est-à-dire à la façon de la tige d'un thermomètre engagé dans le col d'une cornue. Le col de la cornue se trouve ainsi clos suffisamment. On engage son bec dans un récipient, et on chauffe graduellement le soufre sur une forte lampe à gaz, jusqu'à ce qu'il entre en pleine ébullition et distille en filet continu. Le réservoir à air doit plonger en partie dans la vapeur, en partie dans le soufre bouillant. (*Voir la fig.* 8).

C'est alors que l'on détermine le point 350, au moyen du mercure en ébullition. L'opération s'exécute exactement comme la détermination du point d'ébullition du soufre, sauf les précautions suivantes. Le réservoir d'air B doit être assujetti avec soin, afin qu'il plonge en partie dans le mercure, malgré la pression de ce liquide. Il faut, en outre, clore le col de la cornue d'une façon plus complète que dans le cas du soufre, pour éviter que les vapeurs mercurielles se répandent dans le laboratoire. A cet effet, on empâte le bouchon avec de la terre à lut soigneusement ajustée. Enfin l'ébullition doit être conduite avec la pru-

dence que connaissent tous les opérateurs qui ont eu occasion de distiller du mercure.

Après cette opération, il est indispensable de vérifier si la capacité du réservoir d'air B n'a pas éprouvé quelque changement, par le fait des températures de 440 et 350 degrés. On s'en assure, en déterminant de nouveau les points zéro et 100 degrés, lesquels doivent n'avoir éprouvé que des variations nulles ou négligeables. S'ils ont varié, on répète les expériences.

Les quatre points fixes 0, 100, 350, 440, sont ainsi déterminés. Il semble, à première vue, qu'ils ne répondent qu'à une certaine pression atmosphérique : car il est évident que notre instrument offre une marche analogue à celle d'un baromètre et que la colonne mercurielle, à une même température, oscille suivant les changements de la pression atmosphérique. Mais il est facile de voir que ces oscillations n'affectent point les intervalles qui séparent les points fixes, pris deux à deux (1). Il suffira donc de noter très-exactement ces intervalles, dans une première expérience, pour les reporter ensuite à partir d'un seul des quatre points fixes, déterminé au moment même où l'on veut se servir du thermomètre. Ceci posé, on pourra inscrire les quatre points fixes sur l'échelle, à côté de la graduation en millimètres. On les inscrira tels qu'on les observe à un jour et dans une série d'observations donnés. Lorsque l'on voudra se servir de l'instrument, on déterminera de nouveau l'un des points, le zéro, par exemple, ou bien encore le point 100, et l'on fera mouvoir la règle le long de la tige *llll*, en desserrant les vis *pp*, jusqu'à ce que le point fixe inscrit sur la règle réponde exactement à la situation présente de la colonne mercurielle. On fixe alors de nouveau la tige sur la règle.

---

(1) Pourvu que la capillarité du tube ne change point dans l'espace correspondant à l'oscillation.

### 3° *Graduation de l'échelle.*

Pour graduer l'instrument, la méthode la plus rigoureuse consiste à inscrire sur du papier quadrillé les quatre températures prises pour points fixes, en les rapportant aux longueurs comptées sur l'échelle en millimètres, et à tracer la courbe qui les sépare, suivant des artifices bien connus. On prolonge cette courbe, d'une part jusqu'à + 500 degrés, et d'autre part jusqu'à — 100 degrés. Les $x$ représentent alors les longueurs de l'échelle, comptées en millimètres, et les $y$ les températures.

On reporte ces dernières sur la règle graduée, en les inscrivant sur une colonne verticale située parallèlement à la colonne des millimètres de l'échelle et à la droite du tube *llll*.

Quand le tube capillaire est d'un calibre uniforme, la longueur du degré va en diminuant très-lentement, à mesure que la température s'élève. Cette variation peut devenir un peu plus lente, quand le calibre du tube capillaire change. Il peut même se produire accidentellement une compensation telle, que la longueur du degré demeure constante : je possède un instrument de cette espèce.

Dans tous les cas, en tenant compte des limites de l'erreur que l'instrument comporte, lesquelles peuvent s'élever à 2 ou 3 degrés pour les hautes températures, et en observant que son usage est spécialement combiné pour les températures comprises entre 300 et 500 degrés, on peut simplifier la graduation de l'instrument. Il suffit en effet de partager l'intervalle entre 350 et 440 en 90 parties égales ; chacune de ces parties représente un degré de température. On prolonge la graduation, d'une part, jusqu'à 300 degrés, et de l'autre jusqu'à 500 degrés. Entre ces limites, la graduation ainsi tracée se confond avec celle qui résulte de la courbe déduite des quatre points fixes ; la différence ne dépasse pas les erreurs d'expériences.

Quand on gradue ainsi le thermomètre, on se borne à inscrire sur l'échelle les points 0 et 100 degrés, destinés à servir de points de repère et d'origine; mais il est inutile de diviser l'intervalle en degrés.

Si l'on voulait prolonger sur un tel thermomètre, la graduation au-dessous de zéro et jusqu'à —100 degrés, il faudrait déterminer un nouveau point fixe, situé le plus bas possible : on aurait alors un thermomètre plus exact que les thermomètres à alcool généralement usités pour les basses températures.

L'instrument construit comme il a été dit fournit au-dessus de 300 degrés des indications au moins aussi précises que celles du thermomètre à mercure, surtout si l'on tient compte de la nécessité de corriger les nombres de ce dernier thermomètre, à cause de la portion de la tige qui n'est pas immergée dans l'espace dont on détermine la température (1). L'incertitude des indications du thermomètre à mercure paraîtra au moins aussi grande que celle du nouveau thermomètre, si l'on se rappelle les variations de dilatation des diverses espèces de verre : on sait, par les expériences de M. Regnault, que, dans les thermomètres à mercure les mieux construits, ces variations laissent la température douteuse entre des limites atteignant jusqu'à 5 et 6 degrés, au-dessus de 300 degrés.

Les indications de notre thermomètre offrent encore l'avantage d'être les indications mêmes du thermomètre à air, lesquelles diffèrent de 10 degrés environ de celles du thermomètre à mercure au voisinage de 350 degrés.

C'est surtout au-dessus de 330 degrés que le nouveau thermomètre est précieux, car la plupart des thermomètres à mercure se divisent au-dessus de ce point. Quand le nouvel instrument est bien construit, ses indications ne me paraissent pas comporter une incertitude de plus

---

(1) Je rappellerai que cette correction, vers 350, peut s'élever jusqu'à 20 degrés.

de 2 ou 3 degrés, même aux températures voisines de 500 degrés.

### III. — Théorie de l'instrument.

L'exactitude de l'instrument repose sur deux conditions fondamentales, savoir : la construction empirique de la courbe des températures, à l'aide de points fixes déterminés par expérience, et la petitesse relative de la masse d'air située dans la partie capillaire, comparée à la masse d'air du réservoir cylindrique.

En somme, le nouveau thermomètre se rapproche des conditions que présenterait un réservoir d'air à capacité invariable. Dans un tel réservoir les variations de la pression seraient proportionnelles aux variations de la température. En effet, soit $V_0$ le volume du gaz, sous une pression initiale $H_0$, à la température de zéro. Si la température devient $t$, la pression deviendra $H_0 + h$, et on aura

$$V_0 = V_0(1 + \alpha t)\,\frac{H_0}{H_0 + h};$$

donc

$$1 + \frac{h}{H_0} = 1 + \alpha t,$$

c'est-à-dire

$$\frac{h}{H_0} = \alpha t,$$

ce qui est la relation signalée.

Si elle pouvait être observée rigoureusement, il suffirait de tracer à côté de l'échelle des pressions, l'échelle des températures, représentée par des divisions proportionnelles.

A la vérité, la condition qui détermine cette relation n'est pas remplie exactement dans le nouveau thermomètre, et cela pour deux raisons, savoir : la dilatation de l'enveloppe et la sortie d'une portion de l'air du réservoir, lequel refoule le mercure dans le tube capillaire. Mais il

est facile de montrer qu'en observant les dimensions signalées tout à l'heure, on s'écarte peu de la condition théorique, et dans des limites qui rendent possible la construction rigoureuse de l'instrument.

Calculons d'abord le changement de capacité de l'enveloppe.

En admettant $\frac{1}{37000}$ pour le coefficient de dilatation cubique du verre, on trouve que de zéro à 500 degrés, la capacité du réservoir augmente de $\frac{500}{37000}$ ou d'un soixante-quatorzième. D'où il résulte que la longueur du degré de l'instrument devra diminuer peu à peu entre zéro et 500 degrés, de façon à être un peu moindre à cette dernière limite.

Sans qu'il soit besoin de calculer cette diminution, il suffit de remarquer que notre mode de graduation, étant tracé par expérience et à l'aide de points fixes empiriques, n'est exposé à aucune objection par le fait du changement progressif de la capacité de l'enveloppe.

Venons à la sortie d'une portion de l'air, hors du réservoir.

D'après les dimensions adoptées, la capacité du réservoir cylindrique est voisine de 4 centimètres cubes. D'autre part, l'air occupe dans le tube capillaire, à zéro, une longueur de 500 à 550 millimètres environ. A 500 degrés, il occupe environ 1000 à 1100 millimètres. Calculons l'accroissement de volume de cet air dans les conditions extrêmes, c'est-à-dire à 500 degrés. Soit un tube d'un cinquième de millimètre de diamètre intérieur; sa capacité intérieure, pour la longueur de 1 mètre, sera égale à $\pi \frac{1}{10^2}$ 1000 millimètres cubes, soit à 31 millimètres cubes environ.

Ce volume représente seulement la 130<sup>e</sup> partie du volume du réservoir. Mais le poids de l'air qu'il renferme représente une fraction notablement plus grande du poids de l'air contenu dans le réservoir. En effet, l'air du réservoir,

à 500 degrés, est deux fois et demie moins dense que l'air du tube capillaire, lequel se trouve à la température ambiante. La masse de l'air contenu dans le réservoir a donc diminué :

1° De la masse de l'air contenu dans les 500 millimètres du tube capillaire, qui étaient remplis de mercure à zéro, et qui sont maintenant remplis d'air à 500 degrés : cette masse est environ la centième partie de celle de l'air contenu dans le réservoir à 500 degrés;

2° De la différence entre la masse de l'air contenu dans la première partie du tube capillaire à zéro et la masse de l'air contenu dans la même partie à 500 degrés. La pression, et par suite la condensation de l'air, ayant presque triplé dans cet intervalle, et la longueur de cette première portion du tube étant à peu près égale à celle de l'autre partie (celle dans laquelle l'air a remplacé le mercure), on voit que l'accroissement de la masse de l'air dans la première partie du tube représente à peu près les deux tiers de la quantité qui a remplacé le mercure dans la deuxième portion du même tube.

En réunissant ces deux quantités, on trouve en tout une diminution d'un soixantième dans la masse de l'air contenu dans le réservoir, par le fait de la dilatation qui résulte de l'accroissement de la température.

Cette diminution varie évidemment avec la capillarité du tube. Elle est relative à un tube d'un cinquième de millimètre de diamètre intérieur. Dans un tube d'un dixième de millimètre de diamètre, elle serait seulement d'un deux-cent-quarantième; tandis que, dans un tube d'un demi-millimètre de diamètre, elle s'élèverait à un dixième.

Examinons maintenant les conséquences de cette variation de la masse de l'air du réservoir.

Il en résulte d'abord une nouvelle cause de diminution de la longueur du degré, laquelle vient s'ajouter à celle qui résulte de la dilatation de l'enveloppe. Mais, à ce point de

vue, il n'y a pas là de cause d'erreur théorique, puisque les degrés sont déterminés empiriquement, par une courbe et à l'aide de points fixes.

Cependant la sortie d'une fraction de l'air du réservoir donne lieu à une cause d'erreur théoriquement bien plus grave, quoique son importance pratique puisse être entièrement négligée, comme il va être dit. Cette cause d'erreur résulte des variations de la température ambiante. En effet, l'air contenu dans la partie capillaire ne se trouve pas à la même température, dans les diverses expériences. Son volume change donc, par une cause indépendante de la température de l'espace dans lequel se trouve le réservoir. En quoi notre thermomètre diffère-t-il donc du thermomètre à air ordinaire?

On sait que dans ce dernier instrument le volume de l'air contenu dans l'appareil se partage en deux portions, toutes deux considérables : la température de la portion extérieure au réservoir doit être alors déterminée avec la dernière précision. Mais il n'en est pas de même dans notre instrument, à cause de la petitesse relative du volume de l'air contenu dans la portion capillaire. En effet, on a vu que la masse de l'air contenu dans le réservoir à 500 degrés est inférieure d'un soixantième environ à la masse de l'air contenu dans le réservoir à zéro, lorsque le tube capillaire possède un diamètre intérieur égal à un cinquième de millimètre. La masse totale de l'air contenu dans le tube capillaire est même un peu plus forte, puisque le tube capillaire contenait déjà de l'air à 0 degré; cette masse totale, à 500 degrés, s'élève environ à la cinquantième partie de la masse de l'air contenu dans le réservoir. C'est cet air contenu dans le tube capillaire dont la température varie avec la température ambiante; par suite le volume qu'il occupe change et exerce une certaine influence sur la position de la colonne mercurielle.

Examinons la grandeur de cette cause d'erreur. Sup-

posons l'instrument gradué à la température de 15 degrés, et admettons que la température ambiante oscille au maximum entre zéro et 30 degrés, c'est-à-dire de 15 degrés de part et d'autre. On sait qu'un volume d'air déterminé change des $\frac{11}{3000}$ de son volume par degré de température. La variation extrême sera donc $\frac{11 \times 15}{3000}$, c'est-à-dire environ un vingtième du volume de l'air contenu dans la partie capillaire. Mais ce dernier représente au plus, et dans les cas extrêmes, un cinquantième de la masse de l'air du réservoir. La variation de son volume, sous l'influence de la température ambiante, équivaut donc au maximum à une variation d'un millième. Cette quantité représente tout au plus un tiers de degré de l'instrument : elle est donc négligeable. Alors même que l'on construirait l'instrument avec un tube capillaire d'un demi-millimètre de diamètre intérieur, la variation maximum, due à l'influence de la température ambiante, représenterait seulement un deux-centième du volume de l'air du réservoir, quantité qui dépasse à peine la limite d'erreur des expériences.

## IV. — Applications.

L'instrument bien construit, et muni d'un tube capillaire convenablement calibré, indique les hautes températures avec une erreur moindre que 2 ou 3 degrés : dans ces limites, il me paraît appelé à rendre de grands services.

En effet, le nouveau thermomètre est spécialement destiné à la détermination des températures comprises entre 330 et 500 degrés. Son emploi a lieu exactement dans les mêmes conditions que celui du thermomètre à mercure, sauf la précaution de fixer au début de chaque expérience l'origine de l'échelle, en déterminant soit le point zéro, soit le point 100 degrés.

J'ai employé ce thermomètre, par exemple, pour soumettre le goudron de houille à des distillations fractionnées entre

330 et 450 degrés, ce qui s'exécute avec une grande facilité. On opère dans des cornues tubulées, à la façon ordinaire, en ajustant la tige du thermomètre dans la tubulure, à l'aide d'un bouchon coupé en deux. On peut pousser le feu jusqu'au point de ramollissement des cornues.

Dans la distillation du goudron de houille, j'ai observé que, vers 450 degrés, ce produit commence à se boursoufler, en dégageant lentement de l'hydrogène et en se changeant en une matière charbonneuse.

La même température est celle de la décomposition commençante de la plupart des composés organiques réputés les plus stables.

On peut aussi déterminer les points d'ébullition des corps peu volatils.

J'ai vérifié, par exemple, de nouveau,

Que le point d'ébullition du soufre est constant pendant toute la durée de la distillation.

J'ai trouvé :

Le point d'ébullition du rétène, $C^{36}H^{18}$, égal à 390 degrés ;

Le point d'ébullition de la naphtaline perchlorée, $C^{20}Cl^{8}$ (1), égal à 403 degrés,

Etc., etc.

Le thermomètre que je viens de décrire est construit par M. Alvergniat, passage Sorbonne, avec son habileté bien connue. La forme décrite est celle d'un thermomètre destiné à faire des distillations. Mais il est clair que l'on peut donner au réservoir cylindrique B et aux deux premières portions de la tige capillaire telle direction que l'on veut, en vue des applications.

---

(1) Préparée au moyen du perchlorure d'antimoine.

# ÉTUDE SUR LE NITRATE DE SOUDE DE LA PROVINCE DE TARAPACA (PÉROU);

Par M. le Dr THIERCELIN.

---

## I. — *Coup d'œil général.*

Si on traverse le Pérou au niveau du vingtième degré de latitude sud, en allant directement vers l'est, de la mer à la Cordillière, on rencontre sept zones distinctes, qui sont :

1° La plage formée d'alluvions relativement récentes, et ne s'élevant que de quelques mètres au-dessus de l'Océan ;

2° La Serrania, ou chaîne de montagnes de la côte;

3° La Pampa de Tamarugal;

4° La Cordillière de l'ouest ou petite Cordillière;

5° La Serrania alta, ou chaîne intérieure (haut Pérou ou Bolivie);

6° La grande Cordillière ou Cordillière des Andes;

7° Le versant est ou Pérou intérieur.

Tout, comme on le devine, doit varier d'une zone à l'autre. La hauteur des montagnes, le voisinage de la mer, la direction des vents, la constitution des terrains, la présence de matières minérales diverses au sein de la terre ou à sa surface, tout doit modifier, soit brusquement, soit par gradations successives, l'aspect du pays, ses conditions météorologiques et son climat. Dans le bas Pérou, par exemple, compris entre la mer et la Cordillière, se rencontrent surtout de vastes espaces arides et dénudés, où la vie végétale et animale est presque partout absente. Sur cette bande, longue de 23 degrés environ, et qui ressemble à une terre morte, nul arbre ne pousse, nul brin d'herbe ne fleurit, sinon dans les *quebradas* ou ravins, au fond desquels coulent de maigres filets d'eau saumâtre, et dont

les bords, malgré leurs richesses naturelles, ne rappellent encore que de bien loin la splendeur habituelle aux pays tropicaux.

A mesure qu'on s'élève sur les flancs de la Cordillière, la terre se couvre d'arbres plus nombreux et plus beaux, et dans la Serrania intérieure se rencontrent des vallées où la flore n'a rien à envier aux pays le mieux dotés. Cependant, quand on arrive près de la région des neiges éternelles, la stérilité reparaît, et, cette fois, avec la rigueur commune aux fortes latitudes, bien qu'on soit sous l'équateur.

C'est seulement sur le versant est des Andes que resplendit la grande végétation tropicale proprement dite. Les forêts vierges et impénétrables, les marais immenses, les lacs profonds, les pampas interminables, où chantent des myriades d'oiseaux divers, où mugissent des bandes de bêtes fauves, où bourdonnent des nuages d'insectes venimeux, où rampent de monstrueux reptiles, tout annonce l'exubérance de la vie, mais en même temps l'absence presque complète de l'homme. Les nombreux affluents de l'Amazone permettent, il est vrai, de pénétrer dans ces immenses solitudes, mais ce n'est jamais qu'au prix de grandes souffrances et de grands dangers.

Les pluies sont très-abondantes sur ce versant. Les vents généraux, qui charrient constamment les nuages puisés dans l'Atlantique, les déposent à l'état de neige sur les cîmes des plus hautes montagnes et alimentent les nombreuses rivières dont ces contrées sont sillonnées. Il en résulte que les Andes arrêtent les nuages comme un écran, et le vent qui les dépasse est à peu près privé d'humidité. Pendant trois mois de l'année pourtant, quelques nuages franchissent ce premier obstacle, et la Serrania intérieure ou haut Pérou est arrosée par des pluies revenant chaque jour, aux mêmes heures (de 2 à 3 heures de l'après midi) et avec la même intensité. La Cordillière de l'ouest,

bien que moins haute que celle des Andes, arrête aussi les nuages qui ont atteint la région intermédiaire et les oblige à se fondre en pluie sur les collines et dans les vallées dont elle se compose. Il arrive donc ce fait capital, déjà signalé par nombre d'observateurs, c'est que les vents d'est n'apportent jamais d'humidité dans le bas Pérou. L'air s'est déshydraté si complétement, que, dans la pampa et dans la Serrania de la côte, les objets hygrométriques se dessèchent avec la plus grande rapidité. Les cadavres des animaux qui gisent sur le sol y entrent à peine en putréfaction, deviennent en quelques jours durs, sonores et cassants, et leur prompte dessiccation les dérobe en partie à la voracité des oiseaux de proie.

La constance du vent d'est sur le versant oriental des Andes, sur leurs cimes et probablement aussi dans les régions supérieures de l'atmosphère, ne se trouve plus dans le bas Pérou. Ici, au contraire, le mouvement du flux et du reflux de l'air produit par l'échauffement du sol dans le jour et son refroidissement pendant la nuit, amène le double phénomène habituel sur les terres tropicales voisines de la mer. Pendant douze heures, en moyenne, le vent souffle de l'est, et pendant les douze autres heures il vient du Pacifique. L'évolution se fait en général par le nord et demande de une à quatre heures pour s'exécuter. C'est vers 10 ou 11 heures de la nuit que s'établit le vent d'est, et c'est aux mêmes heures du jour que revient le vent d'ouest dit *brise de mer*. Cette brise arrive chargée d'humidité, et le froid de la nuit enlevant à l'air son pouvoir dissolvant, fait apparaître d'épais brouillards, connus dans le pays sous le nom de *camanchaca*. Au matin, le sable des collines est couvert d'une abondante rosée ; souvent même brille, aux premiers rayons du soleil, une couche étincelante de givre. Le vent d'ouest ne se borne pas à venir dans la pampa saturé d'eau dissoute, il entraîne aussi des nuages parfois assez épais pour cacher le disque

du soleil pendant des journées entières. A Yquique, par exemple, le temps est généralement couvert en mai, juin, juillet et août, et malgré cela il ne pleut jamais. A cette occasion on peut se demander comment, avec des vents alternant d'un rumb au rumb opposé, et avec des nuages si fréquents, on n'a jamais de pluie dans des contrées qui en paraissent si avides? Ce phénomène curieux mérite au moins d'être noté et discuté. La déshydratation du vent d'est par les Cordillières est sans doute la cause principale de cette sécheresse; mais ne pense-t-on pas que l'absence de végétaux y soit aussi pour quelque chose? Si, par impossible, une forêt pouvait s'improviser dans la Serrania, les nuages, condensés par les arbres, tomberaient sous forme de pluie; des rivières couleraient dans les vallées, et la couche de sel qui couvre de si larges espaces serait bientôt entraînée vers son réservoir commun. Cette hypothèse me paraît d'autant plus probable que, dans la pampa de Tamarugal, où deux variétés d'acacias particulières à l'Amérique du Sud accidentent les rares mamelons de cette plaine, il tombe quelquefois, au milieu du jour le plus pur et le plus chaud, de larges gouttes d'eau, dont l'empreinte reste sur le sable pendant quelques minutes.

## II. — *Description sommaire du pays.*

Mon but étant l'étude du nitrate de soude connu sous le nom de *nitre du Pérou,* je crois devoir, avant tout, chercher l'origine du sel commun qu'on rencontre si souvent dans tout le continent américain du Sud, soit à la surface du sol, soit dans son sein, soit dissous dans l'eau de nombreux lacs. Cette première connaissance nous conduira plus facilement au phénomène de la nitrification. Pour cela, je passerai rapidement en revue quelques-unes des zones dont j'ai parlé.

La zone inférieure, large en quelques points de 2, 3 ou 4 kilomètres, se rétrécit le plus souvent de manière à lais-

ser un sentier où des Indiens seuls peuvent s'aventurer. Quand elle fait suite à une *quebrada* ou ravin (*pisagua, arica*, etc.) au fond de laquelle coule une rivière si petite qu'elle soit, le sol environnant, composé d'alluvions, ne renferme que très-peu de matières salines solubles. Le sable a été lavé, et, restant humide par infiltration, il est couvert d'arbres sauvages et de plantes cultivées (canne à sucre, légumes, etc.). Dans certaines plaines, comme celle de Lima, par exemple, où coule le Rimac, la terre, arrachée aux montagnes par l'action de l'eau, doit à son origine une fertilité exceptionnelle.

Mais les rivières sont rares dans le bas Pérou, et en général le sol de cette première zone est né de la désagrégation des roches de la côte et des apports de la mer. A Yquique, toute la pampa paraît être venue de la mer. Son sable fin, obéissant à l'action du vent, se creuse des vallées sinueuses et éphémères, ou bien s'élève en mamelons de formes bizarres. Près de la falaise apparaissent des têtes de roches renfermant des minerais de cuivre (carbonate), dont l'exploitation a été tentée et abandonnée dans ces dernières années. Plus près de l'eau, des bancs de coquilles brisées, de plusieurs mètres d'épaisseur, témoignent de la puissance de l'Océan. Derrière ces débris de mollusques, végètent de grosses houppes de sel très-blanc, composées de petits cristaux agrégés et friables. Ce sel est exploité par les habitants d'Yquique. Son extraction est d'autant plus facile qu'il arrive presque à fleur du sol, et ne s'enfonce pas au delà de 50 à 60 centimètres dans le sable. Ailleurs pourtant, il est plus compacte et se rapproche plus des bancs de sel gemme. Dans le premier cas, sa présence peut être attribuée à l'infiltration et à l'évaporation de l'eau de mer. Dans le second, au contraire, il est le résultat de l'inondation de points accessibles aux hautes marées. Par endroits aussi se rencontrent de petits cristaux de sulfate de soude et de chaux (glauberite) enchevêtrés les uns

dans les autres et mêlés à du sable et aux coquilles brisées. Enfin, si on frôle le sable avec le pied, sur certains mamelons, on découvre une substance jaune pulvérulente, d'une odeur ammoniacale très-prononcée, et qui n'est autre chose que du guano.

A quelques centimètres au-dessous des bancs de sels se rencontre l'eau dont la salure est la même que celle de l'eau de mer. Si au contraire on creuse le pied de la falaise, mais à une profondeur plus grande, l'eau n'est plus que saumâtre, et enfin plus profondément encore, et à la base même des montagnes qui forment la charpente de la Serrania, on suppose qu'un forage intelligent donnerait des eaux jaillissantes complétement douces. De là des projets de puits artésiens dont on attend des merveilles de transformation.

Si le nitrate de soude existe sur cette zone, c'est en quantités si minimes, qu'on n'en peut tenir aucun compte, ni rien en espérer. Pour passer de cette pampa à la Serrania de la côte, il faut s'élever verticalement de 5, 6 et même 700 mètres. La falaise est abrupte, et, quand on la regarde d'une certaine distance, on croit voir un mur infranchissable. De petits lisérés blancs serpentent sur les masses brunes des rochers en décrivant de capricieux méandres; mais on ne croirait jamais à des chemins si des troupes de cavaliers et de bêtes de somme n'en suivaient les sinuosités escarpées. Pour gravir cette pente, il faut une heure de marche pénible aux cavaliers, et plus de deux heures d'un travail sans nom pour les animaux condamnés à porter les provisions dans l'intérieur. Au sommet de la côte, des centaines de cadavres d'ânes et de mules, à peu près momifiés, témoignent des efforts que de pareils voyages imposent. Le chemin étroit et raboteux est en partie creusé dans un sable fin et mobile qui cède sous les pieds, et en partie taillé en gradins dans un agrégat très-dur, dont le lien est le sel commun. Cette croûte, qui recouvre la roche propre-

ment dite, bien qu'elle résonne comme de la pierre, ne s'en ramollit pas moins assez facilement dans l'eau, en se transformant en une boue argileuse et salée qui renferme une infinité de petits fragments de granit, de calcaire, de silex et autres substances.

C'est au haut de cette falaise que commence la seconde zone ou chaîne de montagnes de la côte. Son nom indique ce qu'elle doit être : montagnes et vallées, collines et plaines, pics séparés par de profonds ravins (encañadas), pampas de sable arides comme celles de la plage, mais dont le sol est en général plus ferme. Tout d'abord les pampas appellent l'attention de l'observateur. Elles sont toutes sillonnées par des excavations sinueuses comme des lits d'anciens ruisseaux desséchés. D'un peu loin la surface lisse paraît humide, l'eau semble s'être évaporée de la veille; on dirait même qu'en enlevant la couche que le soleil a fendillée, on retrouvera vite le liquide. Si les sens trompent pour le moment présent, si le sable reste sec dans toute son épaisseur, il n'en est pas moins vrai que l'eau a coulé dans ces pampas, et sa direction générale était de l'est à l'ouest. Tout le prouve : les sillons laissés par les courants, la disposition du sable rappelant celle des grèves de nos rivières et certains enfoncements où l'eau s'est infiltrée comme dans autant d'entonnoirs. Un autre indice du passage de l'eau est donné par les montagnes toutes creusées par les rigoles profondes, surtout sur le versant qui regarde l'ouest.

L'horizon est presque partout borné, mais il varie à l'infini, sinon dans les teintes, du moins dans les formes diverses que prennent les objets. Soit qu'on parcoure une vallée, qu'on gravisse une colline, qu'on se repose dans une pampa ou qu'on regarde du haut d'un morne, on voit toujours devant soi de nouveaux mornes, de nouvelles collines, de nouvelles vallées. Chaque montagne a son nom et aussi chaque ravin. Eh bien! malgré la connaissance qu'on peut avoir du pays, on risque à chaque pas de se perdre, tant les

objets changent d'aspect selon qu'on les voit d'un lieu ou d'un autre. Malheur au voyageur qui ne sait pas s'orienter! surtout s'il n'emporte avec lui aucune provision de bouche. Tout manque dans ce désert, et des malheureux, perdus à quelques lieues d'Yquique, sont morts de faim et de soif avant d'avoir pu retrouver leur chemin.

Quelques montagnes de cette chaîne sont assez hautes, comme Santa-Rosa et le Molle, de 1000 à 1500 mètres; mais on peut dire de toute la chaîne que son point le plus élevé est à l'ouest, à sa jonction avec la pampa de Tamarugal. Elle forme donc un plan incliné de l'est à l'ouest d'une largeur de 10 à 12 lieues, dont l'inclinaison se prolonge du reste dans le même sens en variant d'intensité jusqu'aux crêtes les plus élevées des Andes.

La couleur commune à toute la Serrania est le blanc jaunâtre. Cependant, quelques roches nues montrent au-dessus du sable leurs têtes noirâtres, et des versants entiers apparaissent rouges et ocreux. Des blocs de roches siliceuses et calcaires, de grosseur variable, couvrent nombre de collines ou gisent dans les vallées entraînées sans doute par des tremblements de terre. Leurs faces sont à cassures lisses, si ce n'est une, qui a subi l'action de substances corrosives, et présente l'aspect de produits volcaniques. Vues du haut des mornes, les quebradas offrent quelquefois de tels assemblages de ces blocs entassés les uns sur les autres, qu'on se croirait en face du chaos. Une étude géologique, en outre j'y serais peu apte, m'éloignerait trop de mon sujet. Je me contenterai donc de dire que le granit, le porphyre et le silex ferrugineux abondent dans cette contrée, et que les minerais sont en général le carbonate de cuivre, le sulfure de plomb, le sulfure et le chlorure d'argent.

Dans cette zone, le sel commun se trouve partout. Qu'on le rencontre dans les bas-fonds des vastes cuvettes que forment les pampas entourées de montagnes, ceci n'étonnerait personne, une fois admise l'hypothèse que la contrée a été,

à un moment donné, ensevelie sous les eaux; mais qu'il se rencontre aussi sur les montagnes, dans les fissures des rochers, ou bien répandu sous forme de mamelons blancs et pierreux sur les versants entiers de certaines collines, ceci s'explique plus difficilement. Je reviendrai du reste sur ce point, et me contenterai de rappeler ici un fait qui étonne les voyageurs en même temps qu'il leur impose des précautions. Lorsqu'on passe à cheval dans la plupart des *salares* (plaines de sel) où le chlorure de sodium s'étend comme une croûte de glace recouverte de poussière, les pieds des chevaux font entendre un bruit si remarquable, qu'on croirait marcher sur une plaque de métal séparée du sol par un vide qui augmente encore sa sonorité. Quand la résistance n'est pas en rapport avec la pression exercée, la croûte se brise, une excavation se produit, les jambes du cheval disparaissent, et l'animal court le risque de se blesser grièvement.

Sans chercher à énumérer tout ce que renferme la Serrania de la côte, je rappellerai cependant une matière qui a de l'importance au point de vue de la nitrification. Sur des espaces de plusieurs lieues de diamètre se rencontrent des nodules, ou rognons calcaires, d'une forme constante avec dimensions variables. Quelquefois ces nodules sont durs et doux au toucher; ailleurs ils sont raboteux et en pleine décomposition. Si alors on les frappe du pied, ils se réduisent en poudre. On les nomme *tiza*, et leur présence est un indice à peu près certain de celle du nitrate de soude ou du borate de chaux.

L'eau souterraine est rare et de mauvaise qualité dans toute cette zone. Les quelques puits creusés près de la limite ouest (Huantajaya) sont très-profonds et ne donnent qu'un liquide chargé de sels solubles de soude et de chaux. A mesure qu'on avance vers l'est, la profondeur et la salure diminuent, si bien qu'en touchant la pampa de Tamarugal on signale quelques puits de 30 à 35 mètres de profondeur

dont l'eau est sinon pure, du moins assez douce pour être potable.

J'ai dit qu'il n'y avait pas de végétaux dans le bas Pérou. Cette proposition n'est pas absolument vraie. Les crêtes de la falaise, vues de la mer à petite distance, laissent apercevoir de loin en loin de longs piquets nus, semblables à des poteaux télégraphiques. Ce sont autant de cactus géants ou cierges du Pérou. Sur les versants de quelques collines, contenant peu de sel, on peut voir aussi une petite teinte jaune-verdâtre produite par une oxalis de 10 à 12 centimètre de hauteur, et qu'on appelle *fleur de pierre*. Cette zone doit son importance actuelle à ses mines de cuivre et de plomb argentifères, mais surtout à ses nitrières, qui sont en exploitation depuis trente-cinq ou quarante ans.

La pampa de Tamarugal, longue d'une centaine de lieues du nord au sud, sur une largeur de 8 à 12 est et ouest, présente l'aspect d'une immense plaine légèrement bombée en son milieu, et ayant par suite deux vallons, dont l'un, au pied de la Cordillière, est moins prononcé que celui qui la limite à l'ouest. Seulement les accidents de terrains n'ont rien ici de comparable à ce que nous avons vu dans la chaîne de la côte. L'horizon s'étend à perte de vue au nord comme au sud, et à l'est on peut admirer le vaste amphithéâtre de la petite Cordillière dentelée de montagnes aux formes bizarres, entre lesquelles se creusent des vallées tortueuses qui conduisent par des pentes adoucies vers le haut Pérou, et plus haut encore, vers la Cordillière des Andes. La vue de ces masses gigantesques impose l'admiration, et on se surprend à regarder encore longtemps après qu'on a voulu porter ailleurs son attention.

La pampa fut autrefois, paraît-il, couverte d'arbres (*tamarugos* et *algarobos*). Quelle fut la cause de leur disparition? Les habitants l'expliquent par l'exploitation inintelligente du bois pendant les premières années du raffinage du nitrate de soude, et par la lenteur de la croissance de

ces arbres. A voir les troncs renversés et morts, on reconnaît que des torrents ont déraciné les arbres qui leur résistaient, et enseveli sous le sable ceux qu'ils avaient renversés. Comme le bois vivant manque maintenant, on fouille les tumulus qui couvrent le bois mort, et on retire celui-ci pour en faire du charbon destiné à produire la poudre de mine.

Ici encore le sel est partout. Parfois il s'étend en couches épaisses et sonores rappelant les coulées de laves volcaniques. D'autres fois, il est en assez petite quantité pour que le sable, si aride qu'il soit, se couvre par place de touffes d'un arbrisseau semblable au genêt (*retama*), ou d'une graminée aux tiges de quelques centimètres, mais dont les racines enchevêtrées s'élèvent en mamelons de 1 mètre de hauteur sur 20 de longueur et de largeur. On dirait de loin des monceaux de foin coupé et fané. En somme, la végétation naturelle n'est représentée, sur toute l'étendue de la pampa, que par quatre espèces qui sont : les deux variétés d'acacias que nous connaissons déjà, le tamarugo et l'algarobo, et les deux plantes que je viens de nommer, le grama et le retama.

Ne pourrait-on pas admettre que dans des temps bien reculés, avant que les alluvions de sel aient été déposées sur le sol, toute la pampa était couverte de végétaux. Des restes de grands sauriens fossiles tendraient même à faire croire à l'existence d'un marais primitif. Le sol s'étant successivement élevé, la végétation se serait modifiée jusqu'à devenir de même nature que celle des pentes de la Cordillière voisine. Le cataclysme qui a recouvert la contrée de sel aurait arrêté l'essor de la végétation. Seraient venus ensuite des torrents comme on en remarque encore de loin en loin amenant des îles de sable, renversant et enfouissant les arbres qu'en fin de compte les hommes se chargent aujourd'hui de faire complétement disparaître. En tout cas, voici l'état actuel de la pampa. Désert aride dans presque

toute sa surface ; *salares* surtout près des montagnes de l'ouest; lits de rivières sinueuses desséchés et conduisant à des encañadas où se trouvent de grands dépôts d'argile sèche et fendue profondément; puis, de loin en loin, quelques bosquets d'arbres poudreux sur les points culminants où les inondations sont peu à craindre, et enfin de rares habitants (où l'homme ne se rencontre-t-il pas?) occupés à récolter le borate de chaux ou bien à préparer le nitrate de soude. Quant à ceux qui osent demander à cette terre maudite, par un travail surhumain, les soutiens d'une vie misérable, je ne sais comment en parler, tant la culture de cette contrée ingrate s'éloigne de celles de tous les autres pays. Une seule plante, variété de luzerne connue sous le nom d'*alfalfa*, se récolte sur une assez grande échelle. Les espaces consacrés à sa culture se nomment *canchones*, et ses produits contribuent pour une petite part à la nourriture des animaux employés aux charrois du salpêtre, du borax et des minerais métalliques.

Un mot seulement sur les canchones. Avec des difficultés inouïes, on enlève la croûte composée de blocs de sel pur ou mélangé de terre, sur une étendue de 100 mètres de longueur et de 25 ou 30 de largeur. Ces blocs, unis au moyen de terre délayée avec de l'eau, s'élèvent en murs de 2 mètres de hauteur et entourent une espèce de jardin clos, dont le sol est à 50 ou 60 centimètres au-dessous du sol extérieur. Toute la surface étant bien nivelée, on creuse de mètre en mètre, sur des lignes parallèles, de petits trous, dans lesquels on enfouit une pincée de graines recouvertes de guano, et sans autres soins, sans pluie et sans arrosage, la plante pousse au bout de quelques jours. Après huit à dix semaines, elle peut être coupée. Une fois le *canchon* en bon rapport, il donne de trois à cinq et même six récoltes par an. Il est vrai que l'eau douce n'est pas à plus de $1^{m},50$ du sol, et que la *camanchaca* supplée à l'eau de pluie.

En outre de la luzerne, qui donne des résultats pécu-

niaires très-avantageux, on cultive aussi, mais en proportions très-petites, le maïs, les légumes, les figues, les abricots et les raisins. J'y ai vu un rosier, et sur ce rosier une rose, pauvre petite fleur couverte d'une légère couche de poussière, et que sa propriétaire me montra pourtant avec bonheur et fierté.

C'est dans le vallon ouest de la pampa, là où le sel se trouve en plus grande quantité, et en suivant le lit desséché d'une rivière courant nord et sud, qu'on rencontre des gisements de borate de chaux en exploitation. La récolte de ce sel se fait de la manière suivante : enlèvement de la croûte (sel et terre durcie) par le pic, la pioche et la pelle de fer, recherche des nodules de borax noyés dans un sable fin, siliceux et peu compacte, dessiccation au soleil, élimination de la terre au moyen d'un crible en fer, mise en sacs et envoi au port d'embarquement. Le poids des nodules varie de quelques grammes à plusieurs kilogrammes, mais en moyenne il est de 100 à 200 grammes.

Au point de jonction de la pampa et de la Serrania, se trouvent quelques usines de nitrate de soude, mais leur éloignement de la mer élève les prix de revient et fait préférer les nitrières de la Serrania.

Sur le penchant ouest de la petite Cordillière, le sel se retrouve encore, mais en moindre quantité que dans la pampa, et quand on arrive vers les régions où la végétation est abondante, le sol en est à peu près libre. C'est dans le haut Pérou qu'il faut aller pour le rencontrer en grande quantité. Seulement il n'y est pas placé dans les mêmes conditions. Souvenons-nous qu'il pleut ici trois mois de l'année. Toutes les parties solubles ont été entraînées dans des réservoirs, où elles restent comme dans la mer. Le lac *Titicaca*, le *Desaguadero,* le *lago pampa aullagas*, la *pampa y lago de sal*, sont autant de grands bassins où l'eau salée reste, privée qu'elle est de moyens d'écoulement vers l'Océan.

## III. — *Origine du sel.*

La Serrania de la côte paraît avoir un mouvement d'ascension continu assez prononcé pour que les vieillards d'aujourd'hui se souviennent d'avoir vu baignés par la mer des points qui en dépassent maintenant le niveau d'une hauteur très-appréciable. De là l'opinion que toute cette contrée était primitivement sous-marine, et qu'en se soulevant elle a entraîné l'eau de la mer et l'a conservée dans ses bas-fonds comme dans autant de vases imperméables. La chaleur vaporisant l'eau, le sel se serait déposé sous la forme de croûtes qu'on remarque dans les *salares*. Si telle avait été la cause, le sel serait étendu dans les parties déclives à l'état de bancs. De plus, si le sol avait été sous l'eau, on le trouverait mélangé de coquilles fossiles ; eh bien ! à part les bancs de la plage, on ne rencontre dans la Serrania et dans la pampa que des coquilles terrestres. Enfin, le guano répandu sous la couche de sel annonce qu'avant l'inondation saline, le sol était exposé à l'air et habité par des oiseaux et des insectes dont on retrouve les dépouilles.

Un auteur anglais, dans des recherches sur l'Amérique du Sud publiées en 1860, attribue la présence du sel dans tout le bas Pérou à son transport par les nuages du Pacifique, qui se transforment en brouillards pendant la nuit. Or si le sel marin est enlevé par l'eau qui s'évapore, c'est en quantités si minimes, qu'il faudrait, je crois, des siècles de siècles pour avoir produit ce que nous voyons aujourd'hui. En tous cas, les dépôts existeraient partout et même plus abondants sur les montagnes que dans les vallées, car c'est là que le brouillard (*camanchaca*) est le plus épais. Bien plus, les lacs salés et les bancs de sel gemme du haut Pérou échappent à cette explication. Je la crois donc dénuée de probabilité.

Les éruptions volcaniques, dit-on, en lançant l'acide bo-

rique et le soufre, ont témoigné d'une grande puissance de projection. Or le volcan d'Isluga, situé dans la grande Cordillière, en face de la province de Tarapaca, ne peut-il avoir jeté dans la pampa, en même temps que des matières solides, d'immenses quantités d'eau salée venues de l'Océan par des routes souterraines. Cette eau surchauffée se serait évaporée rapidement, et le sel serait resté en couches épaisses, non-seulement dans les parties déclives (*salares*), mais aussi sur les penchants des collines et surtout sur ceux qui regardent l'est, parce que ceux-ci recevaient directement le choc. Cette opinion peut être la véritable; cependant je lui ferai les objections suivantes :

Le borate de chaux se trouve surtout au-dessous de la croûte de sel, soit dans la pampa, soit dans les nitrières de la Serrania; il est en général noyé dans la *coba* (sable inférieur), et n'en peut-on pas conclure qu'il est le premier venu, et que, s'il a la même origine que le sel, il n'est pas de la même époque? Enfin les éruptions d'un seul volcan ne rendent pas compte de l'existence des lacs salés de tout le haut Pérou, pas plus que celle des immenses dépôts de la pampa de Tamarugal et du grand désert d'Atacama, qui lui fait suite sur près de 200 lieues de longueur. La cause ne serait pas en rapport avec l'effet. On pourrait dire, il est vrai, que d'autres volcans des Andes, et en particulier ceux de Olea et de la Laguna, ont joint leur action à celle de l'Isluga. Mais ces volcans sont bien éloignés des deux grands bassins actuels, l'Atlantique et le Pacifique, et une communication souterraine de la mer avec eux tous serait au moins bien extraordinaire.

Sans nier l'action des volcans, et au contraire en admettant leur concours, j'aime mieux croire à l'existence entre les deux Cordillières d'une mer intérieure dont les lacs salés seraient les restes. Les éruptions volcaniques, les convulsions du continent américain tout entier, auraient amené un soulèvement du fond de cette mer tel, que les

eaux, par suite de l'inclinaison générale du terrain des Andes au Pacifique, se seraient déversées à l'ouest et auraient produit tous les résultats que nous observons. C'est à cette cause, complexe peut-être, mais s'appliquant à tout, que je crois devoir attribuer la présence du sel commun dans toute la bande ouest de l'Amérique du Sud.

## IV. — *Nitrification.*

Voyons d'abord comment sont disposées dans les nitrières les diverses couches qui les composent. Le sol est de sable siliceux et de poussière émaillés de morceaux de grès à cassures nettes, et de nodules calcaires, soit durs et unis, soit raboteux et pulvérulents. Au-dessous, dans l'épaisseur de 20, 30, 40 centimètres, la terre, douce au toucher, se détache en prismes réguliers, où brille une infinité de petits cristaux salins presque microscopiques. Un de ces prismes pressé dans les mains se brise et se répand en un nuage de poussière. Cette terre poudreuse est un des grands ennuis des ouvriers, qu'elle offusque et oppresse.

Au-dessous s'étend la croûte (*costra*), dure comme de la pierre, et qu'on ne peut perforer qu'à l'aide de pics fortement trempés. Cette croûte, de hauteur variable, peut être estimée en moyenne à 50 ou 60 centimètres. Elle se compose surtout de sel commun, d'un peu de chlorure de calcium et de nitrate de soude, le tout coloré et réuni par de la terre, et renfermant des morceaux de silex ferrugineux uni à un carbonate.

La dernière couche se compose de nitrate de soude plus ou moins pur, plus ou moins bien cristallisé, mais affectant toujours la forme de gros mamelons de 50 centimètres à 1 mètre de hauteur sur 1 ou 2 mètres de diamètre. Entre ces mamelons, la terre, compacte et friable comme la terre supérieure, se résout comme elle en poussière quand on la pioche et l'écrase. Arrondis inférieurement, ces mamelons sont le plus souvent soudés à la croûte par leur face supérieure.

Sous le nitrate la *coba* est en petits grains siliceux rougeâtres, et parsemée encore de cristaux salins infiniment petits. C'est ce même sable plus ou moins durci et contenant des blocs de roches diverses de toutes grosseurs qu'on retrouve jusqu'au fond des puits de 10, 15 et même 20 mètres de profondeur.

Si je n'ai pas fait figurer le guano dans l'énumération que je viens de faire, c'est parce qu'on ne le trouve que rarement. On attachait même si peu d'importance à sa présence, que jusqu'à présent personne n'en avait fait mention. L'ayant rencontré sous forme de petits bancs de 3 à 4 mètres de diamètre, j'interrogeai les ouvriers, qui reconnurent qu'ils en rencontraient assez souvent, mais toujours en petites quantités. Je ne l'ai jamais trouvé ailleurs que sous la croûte, d'où j'ai cru pouvoir conclure qu'il avait été déposé sur le sol avant l'invasion du sel.

Si la présence du guano est indispensable à la formation du nitre, ne peut-on pas admettre que là où il n'existe pas, et c'est le cas le plus commun, il a été employé complétement au travail de la nitrification, tandis qu'il était en excès où il s'en trouve encore. J'ai été amené à le supposer en remarquant qu'on le trouve sur les sommets des petites ondulations du terrain, et en me souvenant que les oiseaux se posent de préférence sur les points culminants. En tous cas, ce guano, loin d'être pulvérulent et blanc-jaunâtre comme celui qu'on récolte aux îles Chinchas, est concret, brun, assez tenace, et renferme des os d'oiseaux et des élytres d'insectes. Conservant encore un peu d'odeur ammoniacale, il pourrait être employé comme engrais, et quelques *arrieros* en ont même emporté en retournant dans leurs montagnes pour l'étendre sur leurs prairies.

Ceci posé, je dois constater que je n'ai rencontré le nitrate de soude qu'où se trouvent, 1° le chlorure de sodium, 2° les nodules calcaires, 3° et enfin probablement aussi le guano.

Les conditions générales dans lesquelles s'effectuent les réactions chimiques ont-elles une grande importance? Je le pense du moins. Je crois qu'il faut tenir grand compte de la sécheresse et de la pureté de l'atmosphère, de l'état actif dans lequel doit se trouver l'oxygène, de l'absence des pluies, qui, dissolvant tous les sels, solubles à des degrés divers, arrêteraient brusquement un travail qui ne se fait que successivement, du brouillard de la nuit (*camanchaca*), qui, tout en respectant le sel commun, dissout le nitrate après avoir aidé à sa formation, favorise sa filtration à travers la croûte et le fait cristalliser. Ce sont là des conditions naturelles que le chimiste réaliserait bien difficilement dans son laboratoire.

A l'appui de l'influence du milieu, je citerai l'expérience suivante. Si un morceau de nitre brut composé de 60 parties de nitrate et de 40 de sel commun, est extrait de la nitrière et abandonné sur le sol en plein air pendant un mois ou deux, il se recouvre d'une couche brune de terre, et tout en conservant sa forme il devient poreux et très-léger. L'analyse montre qu'il ne renferme plus que du sel. Tout le nitrate a disparu, les ouvriers disent que le nitre est mangé par la *camanchaca*. En effet, le brouillard le dissout. Sa solution filtre dans la terre, et le chlorure de sodium reste comme corps insoluble avec la couche de poussière dont le vent l'a recouvert. De là la recommandation de purifier de suite le minerai sous peine d'en voir diminuer le titre s'il reste quelques jours sur le chantier.

Je veux rappeler encore ici une observation prouvant que le nitre formé à la face supérieure de la croûte descend ensuite pour cristalliser où nous le trouvons. Certaines nitrières présentent des excavations ou petites galeries recouvertes seulement par la croûte et la terre supérieure. De la voûte de ces galeries pendent de véritables stalactites de nitrate de soude qui, après avoir filtré à l'état de dissolu-

tion, s'est deshydraté au contact d'un air éminemment sec, et s'est déposé sous forme de pyramides à bases supérieures.

Avant d'émettre une opinion sur la nitrification, je veux encore rappeler quelques observations qui m'ont été faites pour en discuter la valeur. On m'a dit : Si le sel commun est venu du haut Pérou, lancé par des éruptions volcaniques ou repoussé par un soulèvement, pourquoi le nitrate de soude tout fait ne serait-il pas venu aussi? et pourquoi n'admettrait-on pas qu'il y a dans les nitrières une simple séparation due à l'action du brouillard de la nuit? Les éléments de formation du nitre ont dû être nombreux dans les Cordillières ; il a dû y avoir des matières organiques de toutes sortes, tandis que dans le bas Pérou, où il n'y a rien d'organique, on est obligé de faire appel à des agents qu'on ne trouve pas toujours.

Je crois pouvoir répondre que si l'inondation saline a une origine volcanique, le nitrate de soude n'a pas pu en faire partie, et que s'il est venu dissous dans l'eau on devrait le trouver partout où l'eau a passé, tandis qu'il ne se rencontre qu'où se trouvent les agents nécessaires à sa formation. Il suffit d'ailleurs de voir une nitrière, d'examiner les diverses couches dont elle se compose, pour être persuadé que tout s'est fait sur place. Mais, ne pourrait-on pas admettre que des eaux chargées de matières organiques sont venues fournir les éléments azotés nécessaires à la nitrification? A cela un seul mot de réponse. A l'exception des torrents qui descendent à de longs intervalles des montagnes et ne peuvent, par suite, expliquer un phénomène si général, il ne vient de la Cordillière que des eaux souterraines. A l'est de la pampa ces eaux sont douces et elles ne se chargent de matières salines qu'à mesure qu'elles s'avancent vers l'ouest. Je pense donc qu'il faut admettre la formation du nitre sur les lieux où on le trouve et grâce aux éléments que nous connaissons.

Maintenant que nous connaissons bien le théâtre du phénomène, que nous avons passé en revue les divers corps qui doivent réagir les uns sur les autres, et étudié les circonstances générales dans lesquelles les réactions doivent avoir lieu, il me reste à énoncer positivement la suite des transformations qui, en fin de compte, donnent naissance au nitrate de soude.

En admettant que le guano existe ou ait existé partout où se rencontre le nitrate, voici, je crois, ce qui a dû avoir lieu :

Grâce à la porosité du sable, l'ammoniaque du guano sollicite la combinaison des éléments de l'air de manière à faire naître de l'acide nitrique, d'où résulte du nitrate d'ammoniaque. Une double décomposition entre ce sel et le carbonate de chaux forme du carbonate d'ammoniaque qui se dégage dans l'air et du nitrate de chaux. Vient alors une nouvelle réaction entre ce nitrate de chaux et le sel commun produisant du chlorure de calcium qui reste dans la croûte et du nitrate de soude produit définitif qui fait l'objet de cette étude.

En dehors de la présence du guano ne peut-on admettre que les nodules calcaires contiennent un peu de carbonate de soude, et que ce sel a été directement attaqué par l'acide nitrique né sur place ou apporté par la rosée pour former le nitrate de soude? Une réaction première entre le chlorure de sodium et le carbonate de chaux constituerait une source constante de carbonate de soude. (Opinion suggérée par M. Cloëz.)

Enfin les gisements de nitrate de soude sont si nombreux; ils sont répandus sur une si grande étendue de terrain, qu'on pourrait peut-être se demander si la nitrification n'a pas eu lieu, dans bien des cas, en dehors de toute influence connue.

Pour répondre autant que possible aux questions que soulève l'obscurité de ce problème, j'ai disposé les quelques

expériences suivantes, qui me donneront, j'espère, une réponse dans cinq ou six mois.

J'ai pris trois pots à fleurs d'une certaine dimension, je les ai à moitié remplis de sable de rivière lavé, en ménageant par les trous inférieurs un courant d'air aussi facile que possible, j'ai recouvert ce sable d'une couche de carbonate de chaux concassé (blanc de Meudon) ; par-dessus ce calcaire, j'ai placé dans l'un une couche de guano et une couche de sel, et dans l'autre du sel seulement. Enfin dans un dernier j'ai remplacé le sel commun par le chlorure de potassium, pour savoir si on n'obtiendrait pas ainsi directement du nitrate de potasse. Ces pots, mis à l'abri des pluies, sont exposés à l'action du soleil, et je compte les arroser très-légèrement tous les jours.

### V. — *Exploitation du nitrate de soude.*

On connaissait l'existence du nitrate dans la province de Tarapaca bien longtemps avant l'époque où on songea à l'exploiter. Les premières quantités extraites furent employées, soit sur les lieux mêmes, soit au Chili, à la confection du nitrate de potasse ; mais des prohibitions gouvernementales arrêtèrent pendant de longues années l'essor de cette industrie. C'est vers 1830 qu'un premier navire, chargé de nitrate de soude, fit voile pour l'Europe. L'histoire de ce chargement fut désastreuse. Il alla aux États-Unis, en Angleterre et en France sans trouver d'acquéreurs. Retourné à New-York, il finit par être jeté à la mer.

L'impulsion était donnée cependant. De nouveaux chargements furent plus heureux que le premier et furent vendus avantageusement. L'emploi du salpêtre se multiplia tant, qu'aujourd'hui sa fabrication est à beaucoup près la plus grande industrie de la province.

L'exploitation a subi avec le temps des modifications qui rendent l'opération plus facile et donnent des produits plus

purs. Elle se compose de plusieurs phases que je vais successivement passer en revue.

*Recherche des nitrières.* — Dans une pampa présentant certaines ondulations caractéristiques, sur des pentes qui dominent les bas-fonds nommés *salarès*, là où abondent les nodules de *Tiza* et les grés cassés, on fait des trous d'exploration, l'ouvrier qui cherche les gisements se nomme *cateador* (chercheur), ou *baretero*, du nom de l'outil qu'il emploie et qu'on nomme *bareta* (longue pince ou barre en fer). La croûte est toujours très-difficile à percer, et on a déjà essayé diverses espèces de tarières pour en revenir encore à la *bareta* primitive. Le trou de sonde est de 30 à 40 centimètres de diamètre et s'élargit un peu à mesure qu'on gagne en profondeur. Il faut qu'un ouvrier de petite stature puisse passer au travers pour donner plus tard à la cavité les dimensions nécessaires aux travaux ultérieurs. Les détritus étant enlevés avec soin, on creuse jusqu'à ce que le minerai soit bien reconnu, traversé et mesuré. De semblables explorations sont faites dans diverses directions et sur toute la surface du terrain qu'on se propose d'exploiter. L'absence de salpêtre dans plusieurs trous n'est pas un signe certain de pauvreté. Le nitre, comme nous le savons maintenant, est disposé en mamelons séparés par la terre. La *bareta* peut pénétrer dans les intervalles bien que le nitre abonde à côté. Aussi doit-on faire les recherches dans tous les sens.

Si le terrain, qui vient d'être reconnu de bonne qualité, n'appartient à personne, il est *dénoncé* à l'autorité, limité par une traînée de petites pierres et devient par ce fait la propriété du *chercheur*, à la condition que son exploitation sera commencée dans l'année de la *dénonciation*.

*Extraction du minerai.* — Pour l'extraction on a encore recours aux trous de sonde qu'on perce à quelques mètres seulement les uns des autres. Il est entendu que les explorations faites primitivement diminuent d'autant les travaux

actuels. Quand on a dépassé le nitre et qu'on a atteint la terre inférieure (*coba*) à 2, 3 et même quelquefois plus de 5 mètres de profondeur, on élargit la cavité inférieure jusqu'à lui donner près de 1 mètre de diamètre. On remplit toute l'excavation avec de la poudre faite dans le pays avec le nitrate de soude, le soufre de la Cordillière et le charbon de Tamarugo. Une mine reçoit de 50 et 200 kilogrammes de poudre, selon son importance. Tout étant bien tassé, poudre et terre qui la recouvre, le feu est mis à la mèche, et une explosion sourde imprime à la terre des environs un mouvement de vibration bien prononcé. Une épaisse fumée s'élève dans l'air en forme de colonne, entraînant et jetant au loin les pierres et les morceaux de croûte qui constituaient la bourre. A la couleur de la fumée et à son odeur plus ou moins intense, on prévoit si le travail commencé sera fructueux. Le sol environnant, dans un diamètre de 1 à 2 mètres, est fendu et un peu soulevé. Cependant cette première opération n'est qu'un préliminaire du travail qui va suivre, elle le rend plus facile sans le supprimer. Celui-ci consiste à enlever la terre et à la rejeter derrière les ouvriers, à casser la croûte avec des masses et à en faire des murs de soutènement; enfin à casser le salpêtre en morceaux gros comme les moellons qui servent ici aux constructions. Ordinairement les outils suivants, pelles, pics et masses suffisent; cependant le minerai est quelquefois si dur, qu'on doit avoir recours, pour diviser les plus gros blocs, à de nouvelles explosions. Bien que produites par moins de poudre que les premières, elles sont beaucoup plus éclatantes qu'elles, et divisent le bloc en deux ou trois morceaux qu'on débite ensuite avec la masse et qu'on rejette sur le sol de manière à faciliter son charroi vers l'usine.

Le produit brut des nitrières est loin d'avoir toujours le même aspect, la même consistance, la même couleur et la même qualité. De là différents noms sous lesquels on distingue les différentes *calichès*. L'*azufrado* (soufré) est le plus

pur peut-être : il doit son nom à sa couleur jaune ; le *poroso* (poreux), le terreux, le congelé, etc., représentent tous des variétés de valeurs diverses. En général, quand il ne contient pas 50 pour 100 de nitrate de soude, il est rejeté comme trop pauvre, et il arrive souvent qu'on laisse ainsi une nitrière en pleine exploitation, parce que le titre du minerai tombe au-dessous du chiffre normal. S'il est à 70 ou 80 pour 100, sa richesse est exceptionnelle, et il constitue un minerai de premier ordre.

*Charroi du minerai à l'usine.* — Les premiers salpêtriers, comme font encore les petits fabricants, se servaient de bêtes de somme pour transporter le salpêtre brut à l'usine. Les grands usiniers attellent les mules à des charrettes, tracent des chemins, et font en définitive les charrois d'une manière plus économique. Arrivé à l'usine, le minerai est immédiatement concassé, et dissous, sous peine, comme je l'ai dit déjà, de perdre de sa valeur.

*Travail à l'usine.* — Je dois distinguer l'usine primitive de l'usine perfectionnée, ou la préparation à feu nu de la préparation à la vapeur.

*Usines primitives.* — Chaque établissement se compose de deux grandes chaudières en cuivre ou en fonte nommées *fundos*, appliquées l'une contre l'autre, et placées sur un fourneau construit en *costra* maçonné avec de la terre mouillée. Le feu se place au-dessous, et la fumée s'échappe de chaque côté par une cheminée d'une élévation de 2 mètres, qui détermine un tirage suffisant. Les deux fundos accouplés se nomment *une parada*, et avec cinq ou six cristallisoirs en tôle de 4 ou 500 kilogrammes et un vieux fundo pour recevoir les eaux mères, ils constituent une usine complète au service de laquelle sont employés deux ou trois hommes. Plusieurs paradas réunies au même lieu forment un établissement de plus ou moins d'importance ; mais en tout cas le salpêtre obtenu ainsi est toujours brun et impur.

Les morceaux de minerai sont concassés à l'aide de masses de fer, de manière à ne pas dépasser la grosseur d'un œuf de poule, et jetés à la pelle dans les *fundos* préalablement remplis d'eau mère jusqu'à la moitié de leur capacité. Puis le feu est allumé. Les premiers fabricants chauffaient leurs *paradas* avec le bois de la pampa de Tamarugal, et c'est de là que date le déboisement presque complet de cette pampa. Aujourd'hui l'usage du bois n'est conservé que pour cuire le pain des ouvriers, et il faudrait renoncer à cette industrie si le charbon de terre n'avait été importé. On chauffe donc avec ce dernier combustible dont le prix dépasse 100 francs la tonne. Après une ébullition d'une heure environ, on rejette à l'aide d'une large pelle en fer tout ce qui n'est pas dissous (terre, sel commun, pierres, etc.), et on ajoute une nouvelle quantité de minerai nommée la *ñapa*. On fait bouillir de nouveau; on laisse tomber le feu, et les parties insolubles étant déposées, on décante dans les cristallisoirs. La partie non dissoute retient beaucoup de nitre, qui est perdu. Mais c'est grâce à cette perte qu'on est certain de la saturation du *caldo* ou jus. Du jour au lendemain le nitrate est cristallisé; l'eau mère est décantée pour le service à venir, et le nitre qu'on laisse bien s'égoutter en monceaux pendant deux ou trois jours est enfin mis en sacs et conduit à dos de mules vers le port d'embarquement.

*Usines à vapeur.* — Un procédé qui donnait un produit si coloré, si impur (plus de 2 pour 100 de sel) et si coûteux, appelait nécessairement des améliorations de toute nature, surtout en présence d'une industrie qui prenait tous les jours de nouveaux accroissements. Parmi les personnes qui s'occupèrent le plus de cette question, je dois citer M. Gamboni, savant studieux dont les nombreux travaux ont eu pour résultat d'apporter un immense perfectionnement dans tous les détails de cette industrie. Il imagina d'employer la vapeur pour attaquer le minerai à une tempé-

rature telle, que le nitrate fût dissous tandis que le chlorure de sodium resterait insoluble dans une eau mère qui en serait préalablement saturée. Après de nombreux essais, une méthode rationnelle naquit enfin, et aujourd'hui dans les grandes usines, et surtout dans celles de la *Compagnie nitrière de Tarapaca,* les choses se font sur une grande échelle et avec d'excellents résultats.

De grands générateurs tubulaires sont disposés pour fournir la force nécessaire à élever l'eau des puits et des dépôts d'eau mère à une hauteur utile à son emploi, et celle qui doit faire mouvoir certains agents mécaniques puissants, en même temps que de la vapeur dont une partie sert à la dissolution du nitrate, et l'autre est condensée pour subvenir aux besoins de la population de l'usine. L'eau qui doit alimenter ces générateurs passe sur des cribles en fer contenant du carbonate de soude, et se débarrasse en partie de la chaux qu'elle contient en dissolution.

Le minerai est soumis à l'action d'une concasseuse mue par la vapeur, qui le réduit en fragments plus réguliers que ne pourrait le faire la main des ouvriers.

Un grand réservoir à fermeture autoclave reçoit le minerai dans des paniers en fer troué, qui, après avoir cédé toutes les parties solubles, s'enlèvent et vont basculer à l'extrémité d'un petit chemin de fer pour se débarrasser des détritus. Le réservoir a reçu en même temps de l'eau mère jusqu'à la moitié de sa hauteur. Une fois tout bien fermé, moins la soupape de sûreté, on lâche la vapeur, en petite quantité d'abord, et bientôt en quantité assez considérable pour dissoudre dans l'espace de quatre ou cinq heures toutes les parties solubles du minerai. Alors la dissolution, sous le nom de *caldo* ou jus, est soutirée dans un second réservoir, où elle reste trois heures pour s'éclaircir et déposer la terre qu'elle tient en suspension. Pendant ce temps, les paniers de fer sont enlevés et reviennent bien-

tôt reprendre leur place et recevoir un nouveau chargement.

Cependant le *caldo*, devenu limpide sans s'être refroidi sensiblement, est conduit, à l'aide de canaux en tôle, dans des grands cristallisoirs exposés à l'air, où il reste cinq ou six jours. Au bout de ce temps la masse est refroidie, le nitrate cristallisé et l'eau mère est décantée dans des dépôts inférieurs. Le nitre est alors enlevé et déposé en gros monceaux sur une aire bien nivelée où il se dessèche. Après quelques jours il est mis en sacs et prend le chemin du port sur le dos des nombreuses mules chargées de son transport. Ce nitrate est blanc, nacré, à peu près sec et contient moins de 1 pour 100 de sel commun.

*P. S.* Pour compléter ce travail, il me resterait à indiquer la composition des diverses substances que j'ai nommées, et à parler du mode d'extraction de l'iode que nous avons pu implanter dans les usines nitrières comme industrie supplémentaire. Je me réserve de traiter ces dernières questions pour le moment où j'aurai terminé les analyses que j'ai entreprises à ce sujet.

## NOTE SUR DIFFÉRENTS TRAVAUX RELATIFS AUX LONGUEURS D'ONDE;

Par M. MASCART.

L'importante découverte de MM. Bunsen et Kirchhoff a vivement appelé l'attention des physiciens sur toutes les questions relatives à l'étude des spectres et, en particulier, sur la détermination des longueurs d'onde des différentes raies.

Les mesures de Frauenhofer à ce sujet sont incomplètes et ne comportent pas le degré de précision que l'on peut

atteindre aujourd'hui ; il était donc nécessaire de soumettre ces valeurs à un nouvel examen si l'on voulait les faire servir à un contrôle rigoureux des différentes théories de l'optique physique.

Depuis quelques années, des travaux importants ont été publiés sur cette question ; mais, comme ils sont disséminés dans des recueils scientifiques divers, j'ai cru qu'il y aurait intérêt à réunir les principaux résultats et à les comparer entre eux. Ce résumé permettra d'attribuer à chaque expérimentateur la part qui lui revient, et surtout de fixer l'opinion des physiciens sur la valeur définitive des principales longueurs d'onde qui servent habituellement de points de repère.

En laissant de côté les expériences de Frauenhofer qui sont bien connues aujourd'hui, et sur lesquelles il n'est pas utile de revenir, les travaux que nous avons à citer sont ceux de MM. F. Bernard (1), Stéfan (2), Angström (3), Ditscheiner (4), Van der Willigen (5), et ceux que j'ai moi-même publiés (6).

La plupart de ces déterminations ont été effectuées par la méthode des réseaux, inaugurée par Frauenhofer, sauf quelquefois avec des modifications de détail dans la manière d'opérer. M. Bernard a utilisé le phénomène d'interférence à grande différence de marche de deux rayons séparés par la double réfraction et ramenés ensuite au même plan de polarisation ; M. Stéfan s'est servi de la dispersion des plans de polarisation par une lame de quartz perpendiculaire à l'axe.

Au lieu de rapporter les nombres tels qu'ils ont été don-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (20 juin 1864).
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXII, p. 631 (1864).
(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIII, p. 489 (1864).
(4) *Fortschritte der Physik*, p. 224 (1865).
(5) *Archives du musée Teyler*, vol. 1 (Harlem).
(6) *Annales scientifiques de l'École normale*, t. Ier (1864); t. IV (1867).

nés par les différents observateurs, je crois qu'il vaut mieux envisager la question à deux points de vue : il faut d'abord se proposer de déterminer les rapports des différentes longueurs d'onde, ce qui suffit pour la plupart des questions d'optique ; on pourra ensuite chercher la valeur absolue de l'une d'entre elles, ce qui fera connaître toutes les autres. La détermination des valeurs absolues comporte des difficultés d'expérience toutes spéciales, et son utilité scientifique est d'une autre nature. Je multiplierai donc les nombres de chaque série par un coefficient tel, qu'il reproduise pour la raie D, la plus réfrangible du groupe, la valeur 0,5888 donnée par Frauenhofer (l'unité est le millième de millimètre).

M. Angström et M. Van der Willigen ont mesuré un grand nombre de raies obscures du spectre solaire, celles que Frauenhofer a désignées par des lettres particulières et beaucoup d'autres bien définies, notamment celles qu'on sait correspondre aux raies brillantes de certains métaux. Je comparerai seulement les valeurs des raies principales de Frauenhofer, parce qu'elles servent toujours de points de repère, et je renverrai aux Mémoires originaux pour les autres raies, qu'il n'est pas commode de bien définir sans le secours d'un dessin. Je passerai aussi sous silence les raies obscures du spectre solaire ultraviolet et les raies brillantes des métaux situées soit dans le spectre lumineux, soit dans le spectre ultraviolet.

Le tableau suivant renferme tous les résultats réduits comme je viens de l'indiquer :

| RAIES. | F. Bernard. | Stéfan. | Angström. | Ditscheiner. | Van der Villigen. | Mascart. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0,7606 | 0,7590 | 0,76037 | " | 0,76033 | " |
| B | 0,6869 | 0,6865 | 0,68675 | 0,68706 | 0,68658 | 0,68666 |
| C | 0,6561 | 0,6551 | 0,65608 | 0,65589 | 0,65605 | 0,65607 |
| D | "<br>0,5888 | "<br>0,5888 | 0,58940<br>0,5888 | 0,58944<br>0,5888 | 0,58940<br>0,5888 | 0,58943<br>0,5888 |
| E | 0,5268 | 0,5248 | 0,52687<br>0,52676 | 0,52685 | 0,52653<br>0,52663 | 0,52679 |
| *b* | " | 0,5182 | 0,51823<br>0,51712<br>0,51660 | 0,51713 | 0,51823<br>0,51711<br>0,51656 | 0,51820<br>0,51706<br>0,51655 |
| F | 0,4859 | 0,4838 | 0,48599 | 0,48597 | 0,48601 | 0,48598 |
| G | 0,4306 | 0,4298 | 0,43058 | 0,43090 | 0,43078 | 0,43076 |
| H | 0,3968 | " | 0,39674 | 0,39669 | 0,39682 | 0,39672 |

La valeur de A correspond au bord le plus réfrangible de la bande, celle de B appartient à la raie la plus réfrangible du groupe. La raie E a été dans deux cas observée double. Le groupe *b* est formé de quatre raies; les nombres du tableau se rapportent aux deux premières et à la quatrième, en commençant par la moins réfrangible.

On voit à l'inspection de ce tableau que les résultats obtenus par la méthode des réseaux présentent entre eux un accord remarquable. Les nombres des quatre dernières colonnes sont extrêmement voisins ; la raie G seule donne lieu à des divergences un peu trop grandes. Les autres méthodes donnent des nombres moins concordants, soit à cause des déterminations nombreuses qu'elles entraînent, soit à cause des lois mêmes qui servent de base au calcul.

Voici maintenant, d'après les mêmes expériences, la longueur d'onde *absolue* de la raie D :

| | |
|---|---|
| Angström .................. | 0,58944 |
| Ditscheiner ............... | 0,58989 |
| Van der Willigen ............ | 0,58926 |
| Mascart.................... | 0,58988<br>0,58882 |

Les résultats de M. Angström étant exprimés en fractions de pouce, on les a multipliés par le nombre 27,070, qui exprime le rapport du pouce au millimètre. Des deux résultats que j'ai donnés, le premier correspond à un réseau irrégulier, le second est la moyenne de quatre nombres concordants obtenus avec quatre réseaux différents. On voit qu'ici l'accord est moins satisfaisant : il est permis déjà de conclure de cette comparaison que la valeur 0,5888 donnée par Frauenhofer est très-voisine de la vérité, à un millième près environ; mais il me semble qu'on n'est pas encore autorisé à la modifier. La plus grande difficulté de cette expérience consiste à déterminer exactement le pas de la vis micrométrique à laquelle on compare le réseau; chacun conçoit que cette détermination, qui n'a pas été faite avec une rigueur suffisante, exigerait un travail long et difficile.

## MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAIT

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale (1).

---

### Sur la double influence et la théorie des machines fondées sur le principe de l'électrophore; par M. P. Riess (2).

(Mémoire lu à l'Académie de Berlin le 4 avril 1867.)

Quand un corps électrisé est en présence d'un corps neutre, il décompose le fluide naturel de celui-ci, attire le fluide de nom contraire et repousse le fluide de même nom. C'est là le phénomène connu sous le nom d'*influence* ou d'*induction*, et que, pour mieux préciser, nous appellerons l'*influence simple*.

---

(1) J'ai été aidé dans cet extrait, par M. Maillot, Agrégé préparateur à l'École Normale. (B.)

(2) *Monatsbericht* pour 1867, p. 183.— *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 215 à 236, juin 1867.

Cette influence se fait sentir aussi bien sur les mauvais conducteurs que sur les corps métalliques; il n'y a de différence que dans la durée du phénomène. La séparation des fluides se fait instantanément dans les bons conducteurs, et ne se produit que lentement dans les corps isolants; mais si un bon et un mauvais conducteur sont soumis à l'influence en même temps qu'ils communiquent entre eux, il se produira généralement un nouveau phénomène que M. Riess appelle la *double influence*, et qu'il est très-facile d'expliquer.

Supposons, pour fixer les idées, qu'une source d'électricité négative soit mise en présence de deux disques placés l'un derrière l'autre : le premier, mauvais conducteur, c'est un gâteau de paraffine; le deuxième, bon conducteur, c'est un disque métallique. Immédiatement l'influence se fait sentir, les deux disques sont électrisés + du côté de la source, et — du côté opposé : si l'on touche le disque métallique, il ne gardera plus qu'une électricité, et ce sera la positive. Si donc le disque métallique était en contact avec le gâteau isolant, la face antérieure de celui-ci serait toujours positive; mais quel serait le fluide qu'on devrait observer sur la face postérieure? Cette face doit être — par suite de l'influence et + par suite de son contact avec le disque métallique, et alors deux cas sont à distinguer :

Ou bien l'influence a duré peu de temps, et alors elle n'a produit que peu d'effet sur le gâteau; l'électricité qu'on trouvera sur sa face postérieure sera donc principalement l'électricité communiquée par le disque, et on trouvera le gâteau de paraffine électrisé + des deux côtés, et beaucoup moins sur sa face antérieure que sur l'autre : c'est là ce que M. Riess appelle la *double influence*;

Ou bien l'influence aura duré longtemps, et alors elle aura produit tout son effet sur le corps isolant, dont la face postérieure sera alors chargée d'électricité — ayant une tension supérieure à l'électricité + du disque, et on trouvera que le gâteau est électrisé en sens contraire sur ses deux faces, et beaucoup plus sur la face antérieure que sur la face postérieure : c'est là le phénomène ordinaire de la *simple influence*.

Ainsi donc, quand une source électrique agit en même temps

sur un corps isolant et sur un corps conducteur placé derrière le premier et en contact avec lui, le corps isolant pourra subir l'influence simple ou double suivant la durée de l'expérience. Dans le cas de l'influence simple, les deux faces du corps isolant sont électrisées de sens contraire : si l'influence est double, elles sont électrisées dans le même sens, c'est-à-dire toutes deux en sens contraire de la source, et c'est ce qui arrivera toutes les fois qne l'influence sera de courte durée.

Pour que la double influence se produise, il n'est pas nécessaire que le conducteur touche le corps isolant ; il suffit qu'il puisse lui communiquer son électricité ; c'est ce qui arrivera si du côté du corps isolant le conducteur est terminé par un peigne métallique, qui favorisera l'écoulement du fluide électrique. On sait quel est l'usage général que l'on fait de ces peignes dans les nouvelles machines électriques. Dans celle de Holtz, par exemple, un disque de verre tourne entre une bande de papier négative et un peigne métallique. La lame de verre qui passe rapidement devant le peigne subit en ce moment la double influence ; la face tournée vers la source se charge faiblement d'électricité +, celle qui est tournée vers le peigne devient faiblemnt négative, mais elle reçoit du peigne une grande quantité de fluide +, surtout si la boule de ce peigne est déchargée : on voit donc que cette lame de verre doit emporter avec elle de l'électricité + des deux côtés, et en quantité plus grande sur la face tournée vers le peigne que sur l'autre.

C'est ce principe de la double influence que M. Riess fait servir à l'explication des nouvelles machines électriques (*Electrophormaschinen*), qu'il rapporte aux quatre types suivants :

I. *Machines à plateaux métalliques tournants ou à simple influence*, comme la première machine de Tœpler (1) ;

II. *Machines à un plateau de verre tournant*, comme la première machine de Holtz (2) ;

III. *Machines à deux plateaux de verre tournant dans le même sens*, comme la deuxième machine de Tœpler (3) ;

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXV, p. 469.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, p. 157, et t. CXXVII, p. 320.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII, p. 178.

IV. *Machines à deux plateaux de verre tournant en sens contraire*, comme la deuxième machine de Holtz (1).

Les machines de Tœpler étant très-compliquées et peu connues en France, je renonce à les décrire, et je me contenterai de renvoyer à l'article que M. Gaugain leur a consacré dans ces *Annales*, 4e série, t. VIII, p. 313. Les machines de Holtz sont à la fois plus simples et mieux connues ; outre que la première a déjà été décrite dans l'article cité précédemment, elle est maintenant entre les mains de tous les physiciens, et quant à la seconde, elle a été fort remarquée comme une curiosité de l'Exposition universelle. Je crois donc devoir m'étendre sur la théorie que M. Riess donne de l'une et de l'autre.

1° *Machine de Holtz ordinaire* (*fig.* 1).

On sait que dans cette machine un disque de verre tourne devant un plateau de verre fixe qui porte aux extrémités d'un diamètre horizontal deux ouvertures ou fenêtres. Sur l'un des bords de ces fenêtres se trouvent collées deux armatures en papier terminées par des pointes disposées en sens contraire ; de telle sorte que l'une des armatures a sa pointe en haut, tandis que dans l'autre elle est tournée vers le bas. Vis-à-vis les armatures et de l'autre côté du disque mobile se trouvent deux peignes métalliques portés par des conducteurs isolés, dont les boules sont réunies par un excitateur qui sert à tirer les étincelles.

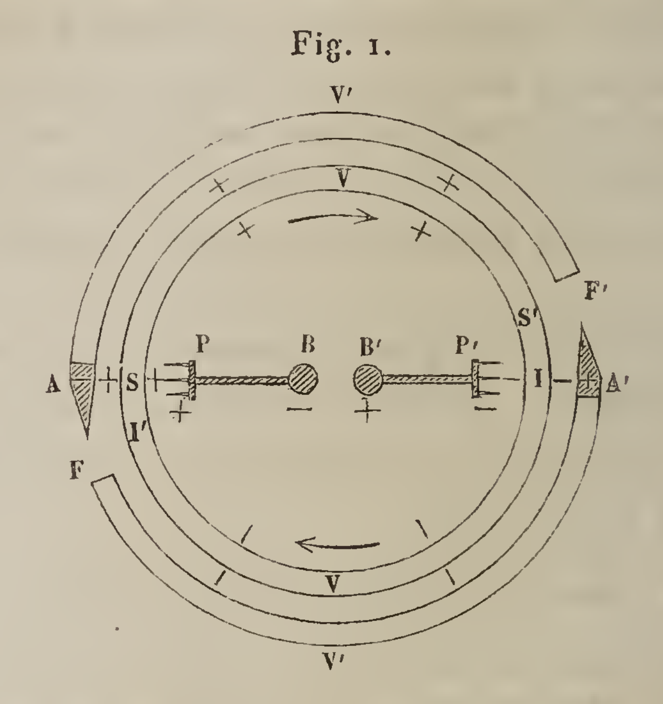
La machine ne sera pas essentiellement changée si nous remplaçons les disques de verre par des cylindres. Supposons donc, pour la commodité de la figure, qu'un cylindre de verre V tourne dans l'intérieur d'un second cylindre fixe V'. Celui-ci porte deux ouvertures ou deux fenêtres F et F', chacune d'elles garnie d'une armature à pointes A et A'. Dans l'espace intérieur, en regard des armatures, sont placés deux conducteurs terminés d'une part par des peignes P et P', et, d'autre part, par les boules B et B' entre lesquelles on tire les étincelles produites par la machine.

Le cylindre intérieur tournant dans le sens de la flèche, supposons qu'on électrise l'armature A négativement. La portion S

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 133.

du cylindre tournant qui se trouve en ce moment devant cette armature subit la double influence. Le verre s'électrise + sur les

Fig. 1.




deux faces, le peigne P est + et la boule B —. L'élément S conserve son électrisation jusqu'à ce que la rotation l'ait amené en S', en face de la pointe de la seconde armature.

En ce moment l'électricité + qui se trouve sur la face du verre tournée vers l'armature décompose par influence le fluide naturel de celle-ci; le fluide — s'échappe par la pointe et vient neutraliser le fluide + de l'élément S', en laissant une charge + sur l'armature A'. En même temps le fluide + qui était sur la face du verre tournée vers le peigne P' l'électrise par influence, reçoit de ce peigne du fluide — qui le neutralise, et laisse la boule B' électrisée positivement.

Il résulte de là que lorsque l'élément S' arrive en I devant le second peigne, il est à l'état neutre; il subit alors la double influence de l'armature positive A' et s'électrise négativement sur les deux faces.

Cet élément I conservera son électricité — tant que la rotation ne l'aura pas amené en I' devant la pointe de l'armature A. En ce moment cet élément I' — produira une influence simple sur l'armature et sur le peigne, soutirera de l'un et de l'autre de l'électricité + pour se remettre à l'état naturel, activera ou maintiendra la charge — de l'armature et du conducteur en regard, et, repassant à l'état naturel devant le peigne, subira de nouveau

la double influence, et reprendra sur ses deux faces une nouvelle charge positive pour recommencer ses nouvelles fonctions.

On voit par cette description que dans la machine de Holtz l'électricité sert sous les trois formes que la double influence peut développer. L'électricité *libre* du conducteur est employée aux expériences. L'électricité *induite* sur la face externe du disque mobile et l'électricité *communiquée* à la face interne sont emportées par le disque et servent à maintenir la charge des armatures. La ligne des peignes partage ce disque en deux moitiés qui sont à chaque instant électrisées en sens contraire. Chacune d'elles est de même signe que le conducteur ou l'armature vers lesquels elle se dirige, ou de signe contraire au peigne vers lequel la rotation l'emporte. Le signe de ce peigne se reconnaît à la forme de l'aigrette qui s'en échappe et qui produit dans l'obscurité un effet splendide : les aigrettes sont longues et divergentes sur le peigne +, courtes et semblables à des points lumineux sur le peigne —.

Le disque de verre qui porte les disques de papier n'est pas inutile : il diminue la perte par l'air de la face voisine du disque tournant.

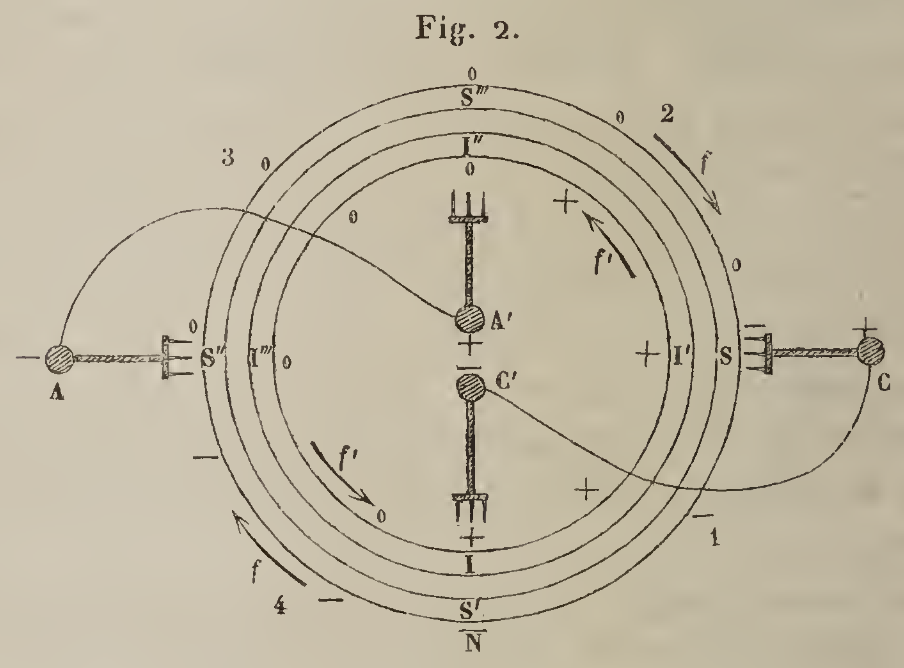
Notons encore que si les conducteurs restent pendant quelque temps fortement électrisés, l'influence simple peut succéder à la double influence, comme nous l'avons dit au commencement, et alors la machine s'arrête, et quelquefois elle change de signe. Elle produit, au contraire, son effet maximum quand les deux conducteurs communiquent entre eux, ce qui, malheureusement, est le cas le moins utile. Aussi cette machine est-elle moins avantageuse pour donner de longues étincelles que pour charger une batterie avec des étincelles d'un pouce de longueur.

### 2° *Nouvelle machine de Holtz à deux disques de verre tournant en sens contraire (fig. 2).*

Cette machine est remarquable par l'absence de corps inducteur spécial, et parce que les portions des disques de verre qui remplissent les fonctions d'inducteur changent à chaque instant. Deux disques de verre très-rapprochés tournent en sens contraire autour d'un axe vertical. Deux peignes métalliques sont disposés au-dessus du disque supérieur suivant un diamètre, et

deux autres peignes semblables sont placés au-dessous du disque inférieur suivant un second diamètre perpendiculaire au premier. Ces peignes sont réunis par un conducteur métallique en deux couples formés chacun par la communication d'un peigne supérieur avec un inférieur. Une plaque de caoutchouc électrisée négativement est placée un instant sur le disque supérieur immédiatement au-dessus de l'un des peignes inférieurs, et si la machine tourne, elle est amorcée ; le corps inducteur peut être enlevé.

Fig. 2.




Pour expliquer clairement le jeu de cette machine, nous allons encore supposer que les disques sont remplacés par deux cylindres de verre tournant l'un dans l'autre en sens contraire comme l'indique la *fig.* 2.

Dans cette figure, le cylindre extérieur marqué S représente le disque supérieur de la machine de Holtz; il a une rotation droite indiquée par les flèches *ff*. Le cylindre intérieur désigné par I remplace le disque inférieur de notre machine; il est animé d'une rotation gauche indiquée par les flèches $f'f'$. En présence du premier cylindre se trouvent placés diamétralement les peignes A et C, tandis que le cylindre intérieur est soumis à l'influence des peignes A′ et C′ en croix avec les premiers. Ces quatre conducteurs sont réunis par paires et forment deux groupes A A′ et C C′.

Un corps négatif N étant placé un instant devant le cylindre extérieur en S′ en présence du conducteur intérieur C′, il en résulte sur S′ une influence simple extrêmement faible, mais

sur la portion I du cylindre intérieur une influence double très-énergique, qui électrise + les deux faces de I et négativement la boule C′. La rotation de la machine amène bientôt cette partie I en I′, et là elle produit une double influence sur l'élément S du cylindre extérieur qu'elle électrise —, en même temps que la boule C devient +. Ce sera là notre point de départ, et à partir de ce moment suivons la marche des deux éléments, l'élément extérieur passant successivement par les points S S′ S″ S‴, pendant que l'autre occupe les positions I′ I″ I‴ I. Mais remarquons qu'il est inutile de parler des électricités qui se trouvent sur les deux faces en regard des deux cylindres, car ces électricités, produites par la simple influence dans du verre, sont toujours très-faibles, et doivent d'ailleurs se neutraliser presque complétement à travers l'air. Il n'en est pas de même de l'électricité déposée sur les deux faces externes du verre : celle-ci est de l'électricité *communiquée* ; elle est donc en quantité beaucoup plus considérable, et si son rôle n'est pas unique, il est au moins le plus important.

1° L'élément I′ + arrive en I″ ; il électrise le peigne A′ par simple influence et en reçoit du fluide — qui le met à l'état neutre pendant que la boule A′ s'électrise +. En même temps l'élément S — vient en S′ ; il joue le rôle d'inducteur pour un nouvel élément I, qui subit la double influence d'un corps négatif et s'électrise + en même temps que la boule C′ —, comme précédemment.

2° L'élément I″ vient en I‴ en restant neutre, pendant que l'élément S′ — vient en S″, produit la simple influence sur le peigne A, qui lui fournit du fluide +, d'où il résulte que S″ devient neutre, tandis que la boule A se charge —. M. Riess appelle le système des peignes A et A′ un *aspirateur*, et on voit bien pourquoi ; ces peignes aspirent, pour ainsi dire, l'électricité des éléments qui passent devant eux. Le système des autres peignes C et C′ constitue le *conducteur*.

3° Pendant que l'élément I″ est venu en I‴, un autre élément I + est venu en I′, a produit la double influence sur un nouvel élément S, et ce nouvel élément est en S′ prêt à faire subir la double influence à l'élément I‴ lorsqu'il arrive devant le peigne C′.

Ainsi, les deux disques de la machine de Holtz remplissent

l'un par rapport à l'autre des rôles identiques. Ils se chargent en passant devant les conducteurs C et C', et se déchargent en passant devant les aspirateurs A et A'. Le plateau supérieur (cylindre extérieur de notre figure) est électrisé négativement sur toute la moitié S S' S'' qui va du conducteur C à l'aspirateur A, et il joue le rôle d'inducteur en passant devant le conducteur C'. Le plateau inférieur (cylindre intérieur de notre figure) est électrisé positivement dans toute la moitié I I' I'' qui s'étend du conducteur C' à l'aspirateur A', et il joue le rôle d'inducteur en passant devant le conducteur C. Les diamètres rectangulaires menés par les peignes divisent donc chaque disque en deux moitiés, dont l'une est électrisée et l'autre à l'état neutre, chaque disque étant électrisé seulement quand il marche du conducteur à l'aspirateur voisin. On peut encore dire qu'ils divisent le système des deux disques en quatre secteurs, qui, dans la figure, sont numérotés 1, 2, 3, 4, et dans lesquels les charges électriques sont :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro des secteurs...... | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 |
| Disque supérieur...... | — | 0 | 0 | — | — |
| Disque inférieur......... | + | + | 0 | 0 | + |

Dans ces conditions, les fluides développés se neutralisent et sur le conducteur et sur l'aspirateur, mais on peut ouvrir l'un de ces arcs, l'autre restant fermé, et alors on obtiendra une étincelle ou une décharge allant de C vers C' ou de A' vers A. On peut aussi laisser les deux arcs du conducteur et de l'aspirateur fermés et les réunir par un nouvel arc que l'on ouvrira; mais dans ce cas il faut tourner la machine en sens contraire. On voit bien, en effet, que dans l'opération précédente il n'y a d'électricité libre ni sur AA' ni sur CC', et par conséquent, en les réunissant, on n'aura pas d'étincelle. Mais si on tourne les disques en sens contraire, I marchera vers I''' et électrisera A + par double influence, et A' également + par simple influence; A et A' seront donc +, A comme conducteur et A' comme aspirateur. De même S'', électrisé — par la double influence de I''', électrisera C' — par double influence et C également — par influence simple; C et C' seront donc tous deux —, C comme conducteur et C' comme aspirateur. L'arc AA' est donc +, pendant que CC' est — , et si on réunit

ces deux arcs par un troisième, on aura dans celui-ci un courant ou une décharge qui ira du premier arc au second.

*Classification des machines à influence.*

Les machines électriques fondées sur le principe de l'influence peuvent offrir les dispositions les plus variées; mais cependant, d'après leur théorie, on peut les ranger toutes en deux classes :

I. *Machines à simple influence*, dans lesquelles une quantité de fluide $+ 1$ développe sur un corps conducteur les électricités $-m$ et $+m$, $m$ étant $< 1$; on utilise $-m$ dans l'électrophore, $+m$ dans la machine électrique et les deux quantités $+m$ et $-m$ dans la première machine de Tœpler (n° I);

II. *Machines à double influence*, dans lesquelles une quantité de fluide $+ 1$ agit à la fois sur un conducteur et sur un isolant intermédiaire, et développe trois quantités d'électricité, savoir : $+m$ sur le corps conducteur, $-m$ sur la portion de l'isolant qui lui fait face, et $-p$ sur la face de l'isolant tournée vers la source : on a toujours $p < m < 1$ au moins si l'influence est de courte durée. De ces trois quantités d'électricité, la deuxième machine de Tœpler (n° III) n'en utilise qu'une, $-m$; la deuxième machine de Holtz (n° IV) en utilise deux, $-m$ et $+m$; tandis que la première machine de Holtz (n° II) les utilise toutes les trois, $-p$, $-m$ et $+m$.

Le nombre des machines à simple influence est complet; mais il n'en est pas ainsi pour les machines à double influence. On peut imaginer dans ce groupe quatre autres combinaisons, dont deux seulement donneraient lieu à de nouvelles machines qui utiliseraient $+m$, $-p$ et $-m$, $-p$.

## ETUDE SUR L'ENGRAIS ANIMAL AU POINT DE VUE DE LA SALUBRITÉ PUBLIQUE ET DES INTÉRÊTS AGRICOLES;

Par M. le Dr BOUCHERIE.

### § I. — *Observations préliminaires.*

I. J'extrais cette étude d'un travail où j'ai réuni sur l'engrais animal des documents, des expériences, des analyses

que je publierai plus tard. Aujourd'hui, je désire surtout attirer l'attention sur les propriétés spéciales de l'acide chlorhydrique en solution, employé successivement à la température ordinaire et à celle de l'ébullition. Je désire aussi indiquer les services que les procédés, au moyen desquels je soustrais les débris des animaux à la décomposition putride, pour les transformer en un engrais sans odeur incommode et inaltérable à l'air libre, peuvent rendre à la salubrité publique et aux intérêts agricoles.

II. Le nombre des animaux, qui meurent ou que l'on abat dans les villes ou dans les campagnes, est immense, et leurs débris produisent, en subissant la décomposition putride, des émanations infectes et des miasmes essentiellement nuisibles.

Ce nombre augmente dans des proportions désastreuses, lorsque des épizooties surviennent ou lorsque des maladies contagieuses obligent, afin de combattre les progrès et l'invasion du mal, à détruire, dans les contrées atteintes, les troupeaux au milieu desquels le fléau se manifeste. Encore arrive-t-il souvent que ces sacrifices n'amènent pas les résultats espérés. L'altération rapide de ces masses de cadavres devient, malgré les précautions qui sont presque toujours recommandées et prises, comme un foyer d'où l'infection renaît, se développe, s'étend et se propage.

Dans tous les cas, même en temps ordinaire, les pertes sont considérables, et les inconvénients ou les dangers de nature à exciter les préoccupations de l'autorité publique.

Cependant, et malgré ces dangers, les nécessités de la vie sont si rigoureuses, nos besoins sont si impérieux, les excitations de l'intérêt si ardentes et si vives, que l'homme parvient à surmonter le dégoût que fait naître en lui la prompte altération des animaux morts et s'efforce d'utiliser leurs débris.

III. Je dirai ailleurs les ressources que l'industrie et le commerce ont tirées de l'emploi intelligent des graisses et

des huiles, de la gélatine, des os travaillés ou calcinés, des tendons, etc...., et je rappellerai, en même temps, les moyens dont l'usage a été conseillé, en vue de faire servir les chairs à la nourriture des animaux ou de les transformer en engrais.

IV. La transformation des débris des animaux en engrais est une des conditions nécessaires au maintien de l'équilibre des forces productrices de la terre. Toutefois, cette question me paraît dominée par l'intérêt de la salubrité publique, et par suite je la considère comme éminemment complexe. Les deux aspects du problème sont indivisibles, et pour le résoudre il faut procurer à la salubrité publique les sûretés qu'elle exige, tout en fournissant à l'agriculture un produit utile qui présente, par sa valeur réelle, de sérieux avantages.

V. Ces considérations m'ont déterminé à chercher un ensemble de moyens et de procédés capables, en conservant la richesse des débris organiques, de paralyser leur fermentation, et d'éviter ou d'arrêter le développement des miasmes qui compromettent la salubrité publique.

J'ai poursuivi ce but avec ardeur, parce qu'il se liait à des intérêts généraux de premier ordre et rattachait l'une à l'autre, la conservation de la fécondité du sol et la salubrité des villes et des campagnes, par l'assainissement des clos d'équarrissage, des abattoirs, des marchés, des pêcheries et des usines, où les débris d'animaux forment des quantités plus ou moins considérables de résidus putrides.

VI. Le problème avait été posé dans le remarquable Rapport, qui accompagnait les procès-verbaux des enquêtes faites, en 1864 et 1865, sur les engrais, et c'est la lecture de ce travail plein d'intérêt qui m'a inspiré la pensée d'essayer de le résoudre.

Ai-je réussi? Je l'espère, et je viens indiquer sommairement les expériences et les résultats qui me donnent cette confiance.

VII. Qu'il me soit permis de rappeler d'abord les observations qui ont été soumises, sur ce sujet, à M. le Ministre de l'Agriculture, par le savant Président de la Commission d'enquête sur les engrais.

« Toutes les cités absorbent de plus en plus, dit M. Dumas dans son Rapport à M. le Ministre de l'Agriculture, et elles restituent de moins en moins (1). » C'est là une cause incessante de pertes pour la richesse publique, ajoute M. le Président de la Commission d'enquête sur les engrais, et parmi les moyens de diminuer ou de prévenir ces pertes, il signale la nécessité de rendre à la terre les déjections des hommes et les débris des animaux. Voici en quels termes il trace à la science son rôle dans cette œuvre d'intérêt général.

« La science, dit-il (2), a accompli la moitié de sa » tâche en montrant, par une analyse irréprochable, com- » ment la dispersion des produits laissés par les animaux » se lie au maintien permanent de la force génératrice du » sol. Il lui reste à exonérer la dignité humaine de tout » rapport direct avec des restes pour lesquels l'homme » éprouve une répugnance qu'il faut respecter.

» La perfection de l'état social ne consiste pas à recueillir » ces restes et à les utiliser en surmontant le dégoût qu'ils » inspirent, comme on le pratique en Chine.

» Non! elle consiste à les dénaturer, à les tranformer et » à en rendre les dérivés maniables, en leur conservant » toute leur valeur, mais en leur enlevant tout ce qui pro- » voque un légitime dégoût. Ce qui est réclamé par l'agri- » culture dans les déjections des villes se réduit, en défi- » nitive, à quelques substances qui n'ont rien de plus » repoussant que la craie ou le plâtre, à quelques sels » incolores et inodores, les phosphates, les sels de po-

(1) Rapport de M. Dumas, p. 27.

(2) Rapport de M. Dumas, p. 33 et 34.

» tasse et les sels ammoniacaux; réunir ceux-ci et détruire
» les autres ingrédients dangereux ou stériles, ce n'est pas
» un problème au-dessus des forces de la science. »

Et ailleurs :

« Les débris d'animaux ont été signalés depuis long-
» temps comme donnant aux praticiens qui savent les
» utiliser des moyens de fertilisation d'une grande valeur.
» Un des déposants en fait un emploi régulier.

» A leur égard, il convient de répéter, toutefois, ce qui
» est dit plus haut des déjections. Il est plus digne d'une
» nation avancée de supprimer les émanations nuisibles
» des débris d'animaux que d'obliger les habitants à s'y
» accoutumer. C'est à la science à fournir le moyen d'ap-
» proprier aux besoins de l'agriculture tous les restes des
» animaux, en préservant les populations des incommo-
» dités causées par l'odeur repoussante de pareils amas et
» des dangers qui en peuvent naître, au point de vue des
» maladies contagieuses ou infectueuses (1). »

Ailleurs, enfin :

« On a vu plus haut que le lavage incessant des terres en-
» traîne dans les mers tous les produits solubles qui ont
» fait partie des plantes ou des animaux. Il est donc na-
» turel de considérer les plantes et les animaux de la mer,
» comme étant destinés à réparer les pertes du sol des
» continents.

» On peut donc prévoir qu'à une époque plus ou moins
» rapprochée il se formera de nouveaux établissements,
» destinés à conserver à l'agriculture tous les débris de
» pêcherie ou même à développer la pêche spéciale des
» poissons pour engrais (2). »

VIII. Cet appel fait aux hommes qui ont consacré leur
vie à l'étude des questions scientifiques, les encouragements

---

(1) Rapport de M. Dumas, p. 36 et 37.
(2) Rapport de M. Dumas, p. 37 et 38.

donnés à leurs efforts m'ont impressionné. J'ai donc repris, avec le concours de mon gendre, M. Groualle, des études commencées, lorsque je m'occupais des conditions de la vie végétative des plantes, en vue du problème de la *conservation des bois,* et nous avons essayé de découvrir les moyens à l'aide desquels on pourrait éviter à la fois la décomposition putride de toutes les matières animales, et transformer ces matières, les désagréger, les dissoudre par des procédés capables de les rendre inaltérables à l'air libre, et d'en conserver toutes les richesses organiques ou minérales.

### § II. — *Préparation et composition de l'engrais animal phosphato-chloruré.*

IX. Quelles étaient les conditions de la solution du problème? Je dois dire d'abord comment nous les avons comprises.

Il fallait :

1° Prévenir ou arrêter la décomposition putride;

2° Transformer les substances animales (chair et os) en une matière nouvelle qui contiendrait tous leurs éléments parfaitement mélangés;

3° Conserver cette nouvelle matière à l'abri de toute altération;

4° Fournir aux plantes les substances animales ainsi modifiées, sous une forme facile à employer et qui pût devenir dans le sol aisément assimilable;

5° Utiliser, non-seulement les animaux qui périssent ou sont abattus dans les villes, mais aussi les matières animales qui ne peuvent pas servir à l'alimentation, et les animaux qui meurent ou que l'on peut détruire dans les campagnes;

6° Enfin, obtenir ces résultats multiples par des procédés d'une grande simplicité et peu coûteux.

Cette manière d'envisager la question dans ses éléments

complexes nous a conduits au but que nous voulions atteindre.

X. Les causes et les effets de la décomposition putride ont été minutieusement décrits dans ces dernières années. Elle a pour conditions extérieures la chaleur, l'air, l'humidité et les ferments.

Dès que la vie a cessé, les matières organiques tendent à revenir à des combinaisons plus simples, et la putréfaction qu'elles subissent engendre des composés nouveaux, d'où proviennent tous leurs inconvénients.

Ainsi, l'oxygène produit une combustion lente des matières organiques, en se combinant avec elles, et ces matières passent par une série de modifications qui les résolvent, en dèfinitive, en eau, en acide carbonique, en carbonate d'ammoniaque et en hydrogène.

Mais les matières animales étant aussi des corps sulfurés et phosphorés, il se dégage, dans la décomposition putride, notamment de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré ; ce sont surtout ces gaz qui donnent avec l'ammoniaque une odeur repoussante, infecte.

En même temps, la fermentation développe au sein de la matière animale des êtres nouveaux qui s'en nourrissent et concourent à sa destruction.

XI. J'ai dû essayer d'abord d'empêcher l'action des ferments et de l'oxygène, en modifiant les conditions que je viens de rappeler, et ensuite chercher les moyens de produire des combinaisons différentes, permettant à l'homme de rendre, directement et sans répugnance à la terre et aux plantes, les matières organiques animales, qui servent habituellement de nourriture à des insectes dont l'unique pensée éveille notre juste dégoût.

Prévenir ou tout au moins retarder la putréfaction n'était pas une difficulté. On sait que l'alcool, les acides, la créosote, les solutions chlorurées, etc., conservent, pen-

dant un temps plus ou moins long, les matières animales.

Mais comment, sans nuire à leur richesse, dissocier, désagréger, transformer ces matières, autrement qu'elles ne sont décomposées, désagrégées à l'air libre?

Comment aussi désagréger, décomposer, dissoudre, en même temps que les chairs, les parties osseuses, sur lesquelles l'action de l'oxygène est, pour ainsi dire, impuissante?

Comment, enfin, obtenir des combinaisons nouvelles et inaltérables à l'air, mais qui, fournies à la terre, devinssent favorables à la végétation?

XII. Il serait inutile de dire les vaines tentatives que nous avons faites pour arriver à ces résultats; mais je crois bon d'indiquer les réflexions qui nous ont amenés à choisir une voie meilleure que celle que nous avions d'abord suivie.

Nos premiers essais avaient reposé sur des combinaisons plus ou moins heureuses, empruntées à des principes théoriques ou à des analogies expérimentales; tous avaient échoué, et j'éprouvais une profonde contrariété de nos insuccès; pourtant je ne me décourageais pas, et, pour raffermir notre persévérance, je racontais à mon gendre et à mon fils combien de longs et nombreux efforts il m'avait fallu renouveler, à une autre époque, pour résoudre le problème de la conservation des bois. Je leur disais comment j'étais parvenu à substituer une liqueur antiseptique, le sulfate de cuivre, à la séve vasculaire, en confiant, pour ainsi dire, à la nature elle-même le soin d'opérer, avec les fibres du bois que je voulais rendre inaltérables, les combinaisons et l'assimilation nécessaires à la durée de leur conservation.

Ces causeries imprimèrent à nos recherches une direction nouvelle.

C'était la nature que j'avais étudiée et interrogée autrefois, c'était elle qu'il fallait observer et interroger en-

core : elle renferme tous les secrets et réalise toutes les merveilles.

Ce que nous cherchions à faire ne s'accomplissait-il pas sous nos yeux ?

De cette simple question, le trait de lumière devait jaillir.

XIII. L'homme ingère des matières animales, qui sont désagrégées ou dissoutes dans son estomac sous l'influence de certains sucs, de certains acides et de la chaleur; et ces matières conservent leur richesse nutritive, car lorsqu'elles ont formé le bol alimentaire, elles fournissent aux canaux chilifères les substances qui soutiennent et régénèrent l'organisme.

D'un autre côté, un grand nombre de carnivores s'alimentent des matières animales sous toutes leurs formes, chairs vives, issues, os, arêtes.

Évidemment il fallait essayer de produire artificiellement, au moyen de certains corps et de la chaleur, une désagrégation et une dissolution des matières animales.

Notre attention se porta immédiatement sur l'acide chlorhydrique, mais j'ajouterai, en passant, que pour compléter et mieux fixer nos essais, par des expériences comparatives, nous les avons reproduits avec d'autres acides et avec des alcalis.

L'acide chlorhydrique nous a paru donner les meilleurs résultats.

XIV. On a attribué aux solutions très-faibles d'acide chlorhydrique, élevé à la température où se trouve le suc gastrique dans l'estomac, la faculté de dissoudre des proportions variables de fibrine et d'albumine ; et l'on sait, d'autre part, que ces solutions décomposent, lorsqu'elles sont froides, les os et les arêtes.

J'ai pensé qu'en me servant de solutions plus concentrées et en élevant davantage la température, en la portant même

jusqu'à l'ébullition, je devrais obtenir une dissolution ou une désagrégation complète.

Mes prévisions se sont entièrement réalisées.

XV. Une ébullition soutenue, durant seulement quelques heures, suffit pour réduire une masse importante de débris d'animaux à l'état d'une sorte de bouillie noirâtre, ayant une faible odeur acide, et plus ou moins liquide ou plus ou moins épaisse, selon que les solutions sont plus ou moins étendues et selon que l'ébullition a été plus ou moins prolongée.

Ici j'ai à présenter une observation qui peut être intéressante ; je l'indique en quelques lignes.

J'ai rappelé plus haut que le calcaire des os se décompose dans les solutions froides d'acide chlorhydrique ; en opérant à chaud, je m'attendais à une dissolution plus rapide et plus complète. A mon grand étonnement, la dissolution du calcaire a été seulement partielle, et la plus forte proportion n'a été que désagrégée.

Je n'insiste pas autrement aujourd'hui sur ce sujet, qui est digne d'attention.

XVI. Quelles sont les propriétés de ces matières ainsi désagrégées, ainsi dissoutes? Elles sont acides et renferment de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique, du chlorhydrate ou du phosphate d'ammoniaque, du chlorure de calcium, etc.; elles n'exhalent aucune odeur désagréable ou nuisible et demeurent inaltérables à l'air libre, offrant, sous ce dernier rapport, une différence capitale avec les matières transformées dans l'estomac des animaux.

XVI. Quelle en est la richesse, et renferment-elles, à l'état de substance azotée ou d'ammoniaque, tout l'azote que contiennent les matières organiques elles-mêmes?

Les matières seulement désagrégées ont conservé leur carbone, leur oxygène, leur hydrogène et leur azote ; et dans les matières dissoutes, on trouve *divers produits*, et spécialement du chlorhydrate et du phosphate d'ammonia-

que, sels fixes qui sont formés par l'action de l'ammoniaque naissant sur l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

XVII. Par la constatation de ces résultats, le problème était scientifiquement résolu ; il nous restait à le résoudre au point de vue pratique, à en faire l'application, et à reconnaître quelle influence exercerait sur la végétation l'engrais nouveau, qui se trouvait désormais constitué.

Je ne donnerai pas ici la description des moyens matériels, à l'aide desquels on obtient la désagrégation ou la dissolution de quantités plus ou moins considérables de matière animale ; ces moyens sont extrêmement simples : quelques récipients en bois doublé de plomb, un générateur de vapeur, quelques claies d'osier, une pompe, un mélangeur, composent l'outillage nécessaire.

Des précautions particulières doivent être prises, si l'on veut faire la cuisson, sans avoir recours à la vapeur ; mais nous indiquerons ailleurs ces précautions, qui ont surtout pour objet de prévenir des adhérences.

XVIII. Pour apprécier la teneur en azote des quantités de matières animales, qui seront transformées en engrais, il faut évaluer approximativement le poids des chairs, celui des os et aussi celui du sang.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Les chairs renferment à l'état normal. | | 3,25 | d'azote. |
| Les os frais........................ | | 6,22 | » |
| Et le sang............... | 2,71 à | 2,95 | » |

Quant à l'évaluation, aussi approximative, du phosphate de chaux, et par suite de l'acide phosphorique, il faut se rappeler que 100 kilogrammes de phosphate de chaux tribasique, c'est-à-dire formé de trois équivalents de chaux en combinaison avec un équivalent d'acide phosphorique, contiennent $64^{kil},100$ de phosphate soluble monobasique, et par conséquent $46^{kil},100$ d'acide phosphorique, dont une portion est rendue libre, lorsque le phosphate tribasique a été décomposé par l'acide chlorhydrique.

D'après M. Barral, le poids des os est habituellement :

| | | |
|---|---|---|
| Chez le cheval, de.... | 12,5 | du poids vivant. |
| Chez le bœuf........ | 6,3 | » |
| Chez le mouton...... | 11,7 | » |
| Chez le porc ....... | 6,4 | » |

M. Payen enseigne que les os frais renferment en moyenne, pour 100 kilogrammes :

| | |
|---|---|
| Eau............................ | 8 |
| Vaisseaux, albumine................ | 1 |
| Tissus fibreux.................... | 32 |
| Graisse.......................... | 9 |
| Phosphate de chaux.............. | 38 |
| Phosphate de magnésie............ | 2 |
| Carbonate de chaux............... | 8 |
| Sels........................ | 2 |
| Total.................. | 100 |

Enfin, M. Heuzé admet qu'un cheval hors de service pèse environ 300 kilogrammes, représentés par :

| | | |
|---|---|---|
| Chair............... | 160 | kilogrammes. |
| Issues. ............ | 40 | » |
| Os................. | 45 | » |
| Sang............... | 16 | » |
| Peau............... | 30 | » |
| Graisse.... ...... . | 4 | » |
| Tendons............ | 2 | » |
| Sabots... .......... | 2 | » |
| Total......... | 299 | kilogrammes. |

XIX. L'acide chlorhydrique, dont la source principale d'extraction est le chlorure de sodium, est abondant dans le commerce, bien qu'on le laisse perdre, au grand détriment de la végétation, dans la plupart des fabriques de soude. Lui créer un usage utile, surtout dans les départements méridionaux, où les engrais sont rares, alors que des masses

considérables de chrysalides y pourrissent d'une façon nuisible, pourra donc devenir, sous un double rapport, un véritable bienfait.

Au surplus, à Paris, dans le nord, dans l'est et dans l'ouest de la France, l'acide chlorhydrique à 21 degrés, contenant environ 33 pour 100 d'acide réel, coûte à peine, rendu en gare, 60 francs les 1000 kilogrammes.

XX. Il suffit, en général, d'employer un poids d'acide égal au sixième ou au cinquième du poids des débris d'animaux que l'on veut désagréger ou dissoudre.

Cette indication est toutefois seulement approximative, car il est toujours difficile de déterminer, avec une parfaite exactitude, le poids réel des matières jetées dans les cuves.

Les règles tracées par la science auraient pu conduire à des proportions fixes et invariables, mais si l'on veut bien remarquer que les divers animaux ne renferment pas des quantités identiques d'azote et de phosphate, et qu'en outre la proportion des simples désagrégations ou des dissolutions n'est jamais absolument pareille dans des opérations différentes, on comprendra qu'il valait mieux s'attacher aux enseignements plus économiques fournis par l'expérience.

XXI. Les solutions acides étant ainsi composées, quels en seront les effets et la puissance ?

L'immersion dans les solutions acides *froides* empêche la décomposition putride.

Elle arrête la décomposition déjà commencée et concourt à la désinfection, que l'on complète, au besoin, par de faibles additions de chlorure de chaux ou de sulfate de fer.

Cette immersion peut être directe ou suivre une cuisson préalable, destinée à procurer, d'abord et surtout, l'extraction d'une portion des graisses, que l'on serait obligé de saturer après les cuissons acides.

Les parties osseuses, en contact avec les solutions froides, sont attaquées et dissoutes par l'acide chlorhydrique, qui

se combine avec la chaux du carbonate calcaire et s'empare également d'une portion de la chaux des phosphates, que cette réduction de leur base rend solubles.

XXII. Au moment où l'on va faire chauffer la liqueur acide, dans laquelle se trouvent immergées les matières animales, on constate qu'elle contient : 1° de l'acide chlorhydrique libre; 2° du phosphate de chaux soluble, et par suite de l'acide phosphorique libre; 3° du chlorure de calcium, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, sur le carbonate et le phosphate calcaire des os.

Sous l'influence de la *chaleur*, la désagrégation ou la dissolution des os, même les plus compactes, s'effectue promptement; la gélatine se dissout et perd ses propriétés collantes; la graisse est isolée, fondue, et les chairs elles-mêmes se dissolvent ou se désagrégent.

Une odeur *sui generis*, et qui semble dépendre beaucoup de l'état particulier des chairs qui ont été immergées, ou des graisses qui y sont interposées, se dégage pendant la cuisson, mais disparaît après le refroidissement.

XXIII. Lorsque la cuisson est terminée, la dissolution est fortement acide et renferme, avec une quantité variable d'acide chlorhydrique encore libre :

1° Des matières animales désagrégées ;

2° Du chlorhydrate et du phosphate d'ammoniaque ;

3° Du phosphate de chaux soluble, dont une portion de l'acide phosphorique est disponible pour entrer dans d'autres combinaisons ;

4° Du chlorure de calcium ;

5° Des sels divers, en petite proportion, et dont il n'est pas utile ici d'indiquer la nature.

Les proportions respectives de ces différentes matières sont variables, mais, en définitive, elles correspondent, dans leur ensemble, à la richesse véritable des débris d'animaux qui ont été désagrégés ou dissous.

Afin que l'acide chlorhydrique soit complétement saturé, j'ajoute, à la liqueur encore chaude, une certaine quantité de phosphate tribasique de chaux en poudre, provenant d'os ou de phosphates fossiles, et j'acquiers ainsi la certitude que l'acidité qui subsiste ne peut avoir d'autre cause que la présence de l'acide phosphorique.

XXIV. Si la dissolution est très-étendue d'eau, la graisse des chairs et des os vient nager à sa surface quand elle est refroidie, et il est aisé de l'en séparer.

Dans le cas contraire, elle y forme une couche qui se couvre, au bout de quelques jours, d'une sorte de moisissure, au-dessous de laquelle la liqueur et les matières qui se sont déposées conservent leur inaltérabilité.

XXV. Les indications qui précèdent permettent de pressentir quelle sera la puissance de l'engrais animal et minéral qui se trouve déjà constitué.

Cependant, il n'a pas tous les caractères d'un engrais complet, car il ne renferme pas des proportions suffisantes d'acide sulfurique, de soude, et surtout de potasse.

Une faible addition d'acide sulfurique est facile; elle a pour effet de décomposer le chlorure de calcium, et aide à l'empâtement de nos engrais.

Les additions de potasse sont plus embarrassantes à cause de l'élévation du prix de cet alcali.

Dans le cas où je juge sa présence nécessaire, je l'emploie, quant à présent, sous la forme d'azotate de potasse, soit en dissolution dans l'engrais à l'état liquide, soit en mélange avec l'engrais à l'état pulvérulent.

J'évite de cette manière la formation d'un chlorure de potassium, dont l'influence sur la végétation n'a pas encore été suffisamment étudiée, et j'augmente les proportions d'azote, en même temps que j'obtiens un engrais complet (1).

---

(1) Les lies de vin et les marcs de raisin peuvent fournir des quantités importantes de potasse que nous nous proposons d'utiliser.

Le nitrate de soude, étant moins cher que le nitrate de potasse, peut être concurremment employé avec ce dernier sel, que souvent il remplace, au moins dans une certaine mesure.

XXVI. La séparation de l'engrais liquide et de l'engrais solide s'opère avec une extrême facilité : un panier d'osier, un siphon sont les seuls instruments nécessaires.

Les matières solides sont égouttées, puis séchées à l'air et mélangées avec d'autres matières destinées à les rendre pulvérulentes, et autant que possible à en accroître, sans en augmenter trop le volume, la richesse en azote, en phosphate, en potasse et en chaux.

Essayons maintenant de déterminer les applications et d'apprécier l'efficacité de nos engrais ainsi préparés.

### § III. — *Applications et résultats. Influence de l'engrais animal phosphato-chloruré sur les prés et les plantes fourragères. — Emploi du même engrais comme engrais auxiliaire pour les céréales, les racines et les plantes industrielles.*

XXVII. Lorsque nous avons recherché quels résultats utiles procurerait l'usage de notre nouvel engrais animal, et quels seraient ses modes d'emploi les plus avantageux, différentes questions ont éveillé nos préoccupations.

L'engrais animal phosphato-chloruré serait-il propre à être employé seul ?

Devrait-il être mélangé avec du fumier ou avec des purins ?

Ne conviendrait-il pas de l'utiliser en l'appliquant directement sur les terres déjà fumées, et sous la forme d'un engrais auxiliaire ?

Il était impossible de donner à ces questions diverses une réponse unique, générale, absolue.

Toutefois, nous avons accepté un principe, qui nous paraît essentiel en ces matières.

Lorsqu'il s'agit de la richesse territoriale agricole, il importe de ne pas établir de confusion entre ce que l'on peut appeler :

1° Le capital immobilier constitué par la terre elle-même;

2° Le capital plus spécialement producteur, immobilier aussi, mais que le jeu des cultures et des récoltes met en mouvement et qui doit retourner à la terre, afin que le sol conserve ses forces génératrices et offre à des plantes nouvelles la même abondance de nourriture;

Et 3° les revenus périodiques, qui, seuls, en définitive, sont susceptibles d'être aliénés sans périls.

Or, le capital immobilier que les cultures et les récoltes mettent en mouvement étant nécessairement représenté, surtout lorsque les terres sont affermées, par les engrais qui sont produits dans les domaines et proviennent des récoltes elles-mêmes, nous n'avons pas hésité à considérer l'engrais animal phosphato-chloruré comme un simple engrais auxiliaire.

Employé seul, il ne doit aider qu'à la production des plantes fourragères, qui, consommées sur le domaine où elles ont été produites, y laissent, sous la forme de fumier, une portion de leur richesse.

Dans tous les autres cas, il faut s'en servir accessoirement, soit qu'on l'emploie en mélange avec les fumiers ou avec les purins, dont il aide à conserver l'ammoniaque, soit qu'on le répande sur les terres, mélangé avec des menues pailles ou d'autres matières absorbantes, soit enfin qu'on l'utilise à l'état d'engrais pulvérulent.

C'est en obéissant à ces règles que, l'année dernière, nous avons commencé nos premières expériences, que je vais sommairement décrire.

XXVIII. Les applications principales de l'engrais phosphato-chloruré ont été faites, en 1867, à la ferme de la Chapelle, qui appartient à M. Groualle, et est située à une

petite distance de Château-Thierry, sur les plateaux qui dominent, au midi, le cours de la Marne.

On a employé l'engrais solide à l'état pur; on l'a aussi employé en mélange avec des sels de chaux destinés à le rendre pulvérulent et à modifier sa composition (1).

Les matières animales séchées à l'air étaient riches en phosphate soluble et en phosphate insoluble; elles contenaient 10,64 d'azote pour 100 de matières sèches.

On a employé l'engrais liquide, en l'additionnant de trois à quatre fois son poids d'eau pour le répandre avec un tonneau d'arrosage. On l'a employé également avec des débris et des poussières de menues pailles, qui en avaient été fortement imprégnées.

Partout, sur les prés naturels, la luzerne, la lupuline, le sainfoin, les ray-grass, les trèfles, les avoines, les dravières de pois, féveroles, vesces, lentilles et seigle, les résultats ont dépassé notre attente.

Les engrais pulvérulents et les engrais liquides ont porté la première coupe de foin fané au-dessus de 5000 kilogrammes par hectare; mais le mélange de l'engrais liquide avec des menues pailles, qui formait un engrais à la fois animal, minéral et végétal, a semblé produire des effets plus puissants, car il a élevé la première coupe à 6300 kilogrammes.

---

(1) Les mélanges de poudre de pierre calcaire sont moins coûteux que ceux de phosphate de chaux, mais ils présentent moins d'avantages et ne conviennent d'ailleurs que dans les cas où l'emploi de l'engrais doit être presque immédiat.

Notre engrais, en effet, est très-hygrométrique, et s'il devient, après le mélange avec la poudre de pierre calcaire, légèrement humide, il se produit un phénomène qu'il est utile de noter : il y a double décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate de chaux et formation et perte de carbonate d'ammoniaque.

Dans notre engrais liquide, au contraire, le carbonate de chaux et le chlorhydrate d'ammoniaque sont sans action l'un sur l'autre, et il y aurait double décomposition entre le carbonate d'ammoniaque et le chlorure de calcium.

Sur une portion voisine du même pré, qui n'avait reçu aucune fumure, la récolte a été insignifiante.

Une autre partie, sur laquelle on avait répandu des radicelles d'orge (touraillons), a donné 3500 kilogrammes de foin sec.

Une quatrième portion du même pré, qui avait été irriguée pendant l'hiver et au printemps, a fourni environ 4000 kilogrammes, et c'est une récolte, seulement un peu plus considérable, que l'on a obtenue sur une cinquième partie, qui avait reçu une fumure de marne et de fumier bien décomposé.

Le mélange d'engrais liquide et de menues pailles n'a pas été essayé sur les prairies artificielles. On a craint d'amener la germination et la croissance de plantes étrangères à la luzerne, au sainfoin, au trèfle, etc.

Des expériences nouvelles seront faites dans le cours de la saison prochaine, et nous nous proposons d'étendre alors l'emploi, déjà heureusement essayé, de sciures de bois anciennes, ou même de sciures nouvelles, dont la transformation en humus est rendue plus facile, au moyen d'arrosages avec des solutions alcalines de soude brute, par exemple, ou avec des purins (1).

L'action de l'engrais animal phosphato-chloruré a subsisté après la coupe et s'est fait énergiquement sentir sur les regains

XXIX. Quelle en sera la durée? Nos essais sont trop récents pour que nous puissions répondre. D'ailleurs, une appréciation utile exige que l'on établisse des comparaisons entre les quantités employées, les dépenses et les récoltes obtenues, car ce qui importe par-dessus tout, c'est de reconnaître si, entre les unes et les autres, l'équilibre est conservé.

---

(1) La sciure de bois contient, d'après M. Boussingault, en azote : sciure de chêne 0.54 pour 100, et sciure de sapin 0.23 aussi pour 100.

XXX. Nous avons expérimenté l'effet soit de nos engrais pulvérulents, soit de nos engrais liquides sur les betteraves et sur les colzas.

Mais, dans ces derniers cas, l'engrais a été employé seulement comme engrais auxiliaire; les terres avaient reçu leur fumure ordinaire de fumier de ferme.

La réussite a été complète.

C'est aussi sous la forme d'un simple engrais auxiliaire ou complémentaire des fumiers que nous avons fait essayer quelle peut l'influence de l'engrais animal phosphato-chloruré sur les froments.

Les pluies et les gelées d'hiver avaient été nuisibles à quelques ares de blé, semé tard et dans un sol qui n'avait pas été suffisamment préparé. Au printemps, la terre a été hersée et roulée pour la semaille des trèfles, et l'engrais pulvérulent, répandu à la même époque, a rendu au blé une vigueur qui s'est soutenue jusqu'à la récolte.

## § IV. — *Résumé.*

XXXI. En résumé, par l'acide chlorhydrique à froid et *à chaud*, on peut :

1° Prévenir la putréfaction de *toutes les matières animales ;*

2° Désagréger ou dissoudre les chairs, les os et les arêtes ;

3° Conserver à l'air libre les produits de leur désagrégation ou de leur dissolution, sans avoir à craindre les émanations infectes et malsaines d'une décomposition putride ;

4° Enfin rendre directement toutes ces matières à la terre, après en avoir formé des mélanges qui favorisent la germination des graines et le développement des plantes par leur azote, leur carbone, leurs phosphates, leur acide phosphorique libre, leur chaux, et, au besoin, leur acide sulfurique, leur soude et leur potasse.

Mais nous n'avons pas cru qu'il fût seulement utile de porter notre attention sur les quantités considérables de matières animales, qui se trouvent accumulées, sous tant de formes diverses, soit dans nos grands centres de population, soit sur certains points du littoral, dans les pêcheries, soit aussi dans les clos d'équarrissage ou les coconnières; nous nous sommes préoccupés, en outre, du nombre des animaux *de toute espèce* qui, répandus dans les campagnes, y meurent, y sont abattus, ou, étant nuisibles, doivent y être détruits, et nous avons acquis la conviction qu'en moyenne et sur une surface de trois lieues, les pertes représentent souvent ensemble l'équivalent de plus de cent têtes de gros bétail (1).

Il est bien désirable que l'on puisse éviter ces pertes, et si nous pouvions concourir à faire atteindre ce résultat par les autorisations gratuites et les renseignements qui nous seraient demandés par les cultivateurs, nous serions heureux d'avoir fourni à l'agriculture un moyen d'augmenter ses produits de consommation, de rétablir ou d'accroître son capital producteur et de combattre ainsi une des causes principales de ses souffrances.

## DE LA VÉGÉTATION DANS L'OBSCURITÉ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Lorsqu'une graine est placée dans de la terre humide, le premier symptôme de la vie végétale, la germination, ne tarde pas à se manifester; la radicule, d'où partiront plus tard les racines, apparaît d'abord, puis, à l'autre extrémité de la tigelle, la gemmule s'allonge, se tuméfie, et ses lobes, en se développant, laissent apercevoir les feuilles

(1) La mortalité par abattage, accidents ou maladies, est en moyenne sur les bestiaux, et spécialement sur les animaux de travail, de 4 à 6 pour 100 de leur nombre total.

à l'état rudimentaire; si, en s'aidant de l'analyse, on suit le germe durant cette évolution, on constate qu'il transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique en perdant du carbone.

Bientôt la tige grandit et porte des feuilles épanouies. Dès lors l'appareil aérien est constitué pour exercer une fonction diamétralement opposée à celle que remplit l'appareil radiculaire. En effet, les feuilles, quand elles sont éclairées par le soleil, loin de céder, prennent du carbone à l'atmosphère en décomposant l'acide carbonique. Aussi, pendant la première période de la végétation, la plante, encore à l'état embryonnaire, diminue constamment de poids, parce qu'une partie de son carbone est brûlé par l'oxygène de l'air : c'est une véritable combustion. Dans la seconde période, à partir de l'apparition des feuilles, la plante augmente de poids, parce qu'elle s'assimile du carbone qu'elle emprunte à l'acide carbonique de l'atmosphère : c'est le contraire d'une combustion, la révivification d'un corps brûlé. Mais cette assimilation n'a lieu que sous l'action de la lumière. Dans l'obscurité, les feuilles perdent du carbone, comme en perdent en toutes circonstances l'embryon végétal et les racines.

Une plante, pendant toute la durée de son existence, est donc réellement soumise à deux forces antagonistes tendant, l'une à lui soustraire, l'autre à lui fournir de la matière, et, selon que l'une de ces forces dominera l'autre, le poids de la plante diminuera ou augmentera.

L'indice de la supériorité de la force assimilatrice est, de la part du végétal, une émission d'oxygène, quoiqu'il n'y ait pas seulement du carbone assimilé. L'indice de la supériorité de la force éliminatrice est une émission d'acide carbonique, bien qu'il n'y ait pas uniquement du carbone éliminé. Suivant le rapport existant entre les deux forces que je viens de mentionner, rapport évidemment déterminé par l'intensité de la lumière et de la température, une plante produira de l'oxygène ou de l'acide carbonique

en proportions fort variables, ou bien n'émettra ni l'un ni l'autre de ces gaz. C'est ainsi qu'il peut arriver que l'organisme d'un végétal placé dans un lieu faiblement éclairé reste en quelque sorte stationnaire pendant des mois entiers, comme j'ai eu l'occasion de l'observer.

Dans une obscurité absolue, il est presque inutile de le faire remarquer, la force éliminatrice persiste seule. On doit dès lors se demander ce qui adviendrait si on laissait développer l'embryon d'une semence à l'abri de la lumière. Dans une telle condition les feuilles ne fonctionneraient jamais comme appareil réducteur, et la plante née dans une semblable situation devrait incessamment émettre de l'acide carbonique, tant que les matières contenues dans la graine fourniraient du carbone, ce qui revient à dire que la durée de l'existence du végétal privé de lumière dépendrait du poids de ces matières; c'est ce que l'expérience établit nettement.

I. Dix pois pesant, supposés secs, $2^{gr},237$, ont été mis à germer, dans la chambre obscure, le 5 mars. Les plants ont eu un accroissement rapide; ils étaient grêles, d'un jaune pâle; ils ont fléchi lorsqu'ils eurent atteint une hauteur de 15 centimètres, mais ils ont continué à croître en rampant sur une planche. Le 1[er] juillet, on mit fin à l'expérience, parce que l'un des plants commençait à se flétrir, ses racines étaient couvertes de quelques moisissures. Les tiges avaient 1 mètre de longueur. La végétation avait duré cinquante-six jours.

RÉSUMÉ (1).

| | Poids total. | Carbone. | Hydrogène. | Oxygène. | Azote. | Matières minérales. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Pois ........... | 2,237 | 1,040 | 0,137 | 0,897 | 0,094 | 0,069 |
| Plants ........... | 1,076 | 0,473 | 0,065 | 0,397 | 0,072 | 0,069 |
| Différences... | 1,161 | 0,567 | 0,072 | 0,500 | 0,022 (2) | 0,000 |

(1) Les graines et les plants desséchés à 110 degrés.

(2) Cette perte en azote, qui ne s'est plus reproduite dans les autres expériences, est due probablement à l'altération de l'un des plants.

Les principes disparus pendant la végétation à l'obscurité s'élèvent à 51,9 pour 100. La perte est représentée assez exactement par du carbone, de l'eau et de l'ammoniaque (1).

II. Quarante-six graines de froment pesant, supposées sèches, $1^{gr},665$, ont été mises à germer dans la chambre obscure le 5 mai. Le 25 juin au soir, les tiges et les feuilles, d'un blanc jaunâtre, avaient 2 à 3 décimètres de long.

RÉSUMÉ (2).

| | Poids total. | Carbone. | Hydrogène. | Oxygène. | Azote. | Matières minérales. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Graines ......... | 1,665 | 0,758 | 0,095 | 0,718 | 0,057 | 0,038 |
| Plants............ | 0,713 | 0,293 | 0,043 | 0,282 | 0,057 | 0,038 |
| Différences... | 0,952 | 0,465 | 0,052 | 0,436 | 0,000 | 0,000 |

100 de graine ont perdu 57.

La perte est représentée par du carbone et de l'eau.

III. Une graine de maïs géant pesant, supposée sèche, $0^{gr},5292$, a été placée dans la chambre obscure le 2 juin. Le 22, le plant, d'un jaune très-pâle, avait une longueur de 20 centimètres.

(1) L'analyse a donné pour 100 de matières desséchées à 110 degrés :

| | Graine. | Plante. |
|---|---|---|
| Carbone............... | 46,5 | 44,0 |
| Hydrogène............ | 6,1 | 6,0 |
| Azote................. | 4,2 | 6,7 |
| Oxygène ............ | 40,1 | 36,9 |
| Cendres.............. | 3,1 | 6.4 |
| | 100,0 | 100,0 |

(2) Composition des matières desséchées à 110 degrés :

| | Graines. | Plants venus à l'obscurité. |
|---|---|---|
| Carbone............... | 45,5 | 41,1 |
| Hydrogène............ | 5,7 | 6,0 |
| Azote................. | 3,4 | 8,0 |
| Oxygène .............. | 43,1 | 39,5 |
| Cendres.............. | 2,3 | 5,4 |
| | 100,0 | 1,000 |

Humide, il a pesé $2^{gr},26$; séché à 110 degrés, $0^{gr},290$.

RÉSUMÉ (1).

| | Poids total. | Carbone. | Hydrogène. | Oxygène. | Azote. | Matières minérales |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Graine. . . . . . . . . . | 0,5292 | 0,2355 | 0,0337 | 0,2420 | 0,0086 | 0,0096 |
| Plant. . . . . . . . . . . . | 0,2900 | 0,1448 | 0,0195 | 0,1070 | 0,0085 | 0,0100 |
| Différences. . . | 0,2392 | 0,0907 | 0,0142 | 0,1350 | 0,0001 | 0,0004 |

100 de graine ont perdu 45. La perte est à peu près exprimée par du carbone et de l'eau. Il faudrait $0^{gr},0167$ d'hydrogène au lieu de $0^{gr},0142$. Du reste, on en trouvera plusieurs cas dans ces recherches; l'hydrogène et l'oxygène ne sont plus éliminés dans un rapport aussi simple

(1) Deux graines de maïs, pesant $0^{gr},885$ ont donné :

| | | |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Acide carbonique. . . . . . | 1,2670 | = C 0,3455 |
| Eau . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,5530 | |
| Eau hygrométrique . . . . | 0,1083 | |
| Eau de la combustion. . | 0,4447 | = H 0,0494 |
| Cendres trouvées dans la nacelle de platine. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | | 0,0140 |

| | |
|---|---|
| | gr |
| Deux graines pesant. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,907 |
| Après dessication à 110 degrés. . . . . . . . . . | 0,796 |
| Eau. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,111 |
| Eau pour 100 . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 12,24 |

| | |
|---|---|
| | gr |
| Deux graines pesant. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,985 |
| Eau hygrométrique . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,1206 |
| Graines sèches . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,8644 ont donné, |

par la chaux sodée, $0^{gr},04375$ d'azote.

Dans 100 parties de maïs :

| | A l'état normal. | Desséché à 100 degrés. |
|---|---|---|
| Carbone . . . . . . . . . . . . . . | 39,04 | 44,48 |
| Hydrogène. . . . . . . . . . . . | 6,14 | 6,36 |
| Azote . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,43 | 1,63 |
| Oxygène . . . . . . . . . . . . . . | 51,81 | 45,72 |
| Cendres . . . . . . . . . . . . . . | 1,58 | 1,81 |
| | 100,00 | 100,00 |

Le 2 juin, on avait déposé, séparément, dans la chambre noire, trois

pendant le développement à l'obscurité de plantes provenant de graines riches en matières grasses ou en huiles volatiles.

IV. *Végétation des haricots.* — Les semences employées contenaient :

| | A l'état normal. | Supposées sèches. |
|---|---|---|
| | gr | gr |
| Carbone (1)....... | 37,90 | 44,08 |
| Hydrogène....... | 5,22 | 6,08 |
| Azote (4)......... | 3,83 | 4,46 |
| Oxygène......... | 34,79 | 40,46 |
| Cendres (3)....... | 4,23 | 4,92 |
| Eau (2)... ....... | 14,03 | » |
| | 100,00 | 100,00 |

graines de maïs au milieu de fragments de pierre ponce, calcinée, lavée et imbibée d'eau pure.

| | | | Humide. | Séché à 100 deg. |
|---|---|---|---|---|
| | | | gr | gr |
| Graine | I | pesant $0^{gr},560$ a donné, le 22, un plant qui a pesé. | 2,88 | 0,310 |
| — | II | — 0,603 (supposée seche, $0^{gr},5292$)...... | 2,26 | 0,290 |
| — | III | — 0,557 — — — ...... | 3,36 | » |

Dans le plan I on a dosé : azote, $0^{gr},0093$; pour 100 de matière sèche, azote, 3,00.

Dans le plan II, pesant sec $0^{gr},29$, on a trouvé par la combustion :

| | gr |
|---|---|
| Carbone........................... | 0,1448 |
| Hydrogène........................... | 0,0195 |
| Oxygène........................... | 0,1070 |
| Azote (déduit du dosage du plan I).... | 0,0087 |
| Substances minérales (trouvées dans la nacelle de platine.................. | 0,0100 |
| | 0,2900 |

(1) Une graine pesant $1^{gr},0285$ a donné :

| | gr | | gr |
|---|---|---|---|
| Acide carbonique............... .... | 1,4295 | = C. | 0,3898 |
| Eau.......................... .... | 0,6275 | | |

| | | gr | |
|---|---|---|---|
| (2) | Une graine pesant. ............ | 1,0285 | |
| | Après dessiccation à 110 degrés. | 0,8872 | |
| | Eau. .................... | 0,1443 | 0,1443 |
| | Eau provenant de la combustion.......... | | 0,4832 = H 0,0536 |

*Voir* les Notes (3) et (4), page 225.

Le 26 juin 1859, deux haricots ont été plantés séparément dans des fragments de pierre ponce lavée, calcinée

Fig. 1.



Réduction au quart.

et humectée avec de l'eau pure. Ils étaient dans une chambre obscure dont l'un des murs est exposé au midi.

---

(3) Cendres trouvées dans la nacelle de platine après la combustion de la graine pesant 1gr,0285 = 0gr,0435.

(4) Dosage de l'azote par la chaux sodée :

| | | |
|---|---|---|
| Une graine pesant | 1gr,0900 | |
| Eau de constitution | 0,1529 | |
| Matière sèche | 0,9371 | |

Acide sulfurique équivalent à azote, 0gr,04375.

| | | Azote. |
|---|---|---|
| Titre de l'acide : avant | 34,5 | |
| — après | 1,5 | |
| Différence | 33,0 = | 0gr,0418 |
| Dans 100 de graines à l'état normal | | 3,830 |
| Dans 100 de graines séchées à 110 degrés | | 4,460 |

J'indique cette circonstance, parce qu'elle a contribué à maintenir l'intérieur de la pièce à une température peu différente de celle du dehors. Le thermomètre a indiqué de 25 à 30 degrés.

Une des graines, I, pesait $1^{gr},088$.

L'autre graine, II, pesait $1^{gr},077$.

Le 3 juillet, les cotylédons étaient ouverts.

Le 22 juillet, on a arrêté la végétation, parce que l'un des plans commençait à se faner à l'extrémité supérieure.

La longueur des tiges était de 44 centimètres; le diamètre, 5 millimètres à la base; les cotylédons, ridés, non colorés. Les racines avaient beaucoup de chevelu d'une longueur de 8 à 9 centimètres. Chaque plante portait quelques appendices de feuilles d'un jaune pâle; la teinte des tiges était d'un jaune plus foncé; les racines, comme le chevelu qui les garnissait, d'un blanc mat. La *fig.* 1, page 225, représente l'aspect général des plantes.

La plante I, desséchée à 110 degrés, a pesé... $0^{gr},537$.

La plante II, desséchée à 110 degrés, a pesé... $0^{gr},566$.

Cette plante II provenait de la graine pesant, à l'état normal, $1^{gr},077$, soit, desséchée, $0^{gr},926$; par la combustion elle a donné :

| | |
|---|---|
| Carbone.................... | $\overset{gr}{0},2484$ (1) |
| Hydrogène.................. | 0,0331 |
| Cendres.................... | 0,0456 |

Elle devait contenir :

| | |
|---|---|
| Azote...................... | 0,0408 (2) |

Par différence :

| | |
|---|---|
| Oxygène.................... | 0,1981 |
| | 0,5660 |

---

(1)

| | |
|---|---|
| Matière.................... | $\overset{gr}{0},566$ |
| Acide carbonique........... | $0,911 = C.\overset{gr}{0},2484$ |
| Eau........................ | $0,298 = H.0,0331$ |

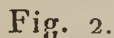
Cendres restées dans la nacelle de platine, $0^{gr},0456$.

*Voir* la Note (2), page 227.

RÉSUMÉ.

| | Poids total. | Carbone. | Hydrogène. | Oxygène. | Azote. | Matières minérales |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Graine supposée sèche. . . . . . . . . . | 0,926 | 0,4082 | 0,0563 | 0,3747 | 0,0413 | 0,0456 |
| Plante venue à l'obscurité . . . . . . . . . | 0,566 | 0,2484 | 0,0331 | 0,1981 | 0,0408 | 0,0456 |
| Différences . . . | 0,360 | 0,1598 | 0,0232 | 0,1766 | 0,0005 | 0,0000 |

Les matières éliminées pendant la végétation dans l'obscurité sont représentées par du carbone et de l'eau. On a retrouvé dans la plante l'azote que renfermait la semence.


Fig. 2.



Réduction au quart.

Il était intéressant de faire croître simultanément deux plantes, l'une dans l'obscurité, l'autre à la lumière, afin

(2) Dosage de l'azote par la chaux sodée.

Plante I pesant sèche, $0^{gr},537$.

Acide sulfurique équivalent à azote, $0^{gr},04375$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | cc | | |
| Titre de l'acide : avant. . . . . . . . . . . . . | 34,6 | | |
| — après . . . . . . . . . . . . . | 4,2 | Azote. | Pour 100 |
| | | gr | gr |
| Différence. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 30,4 = | 0,03844 | 7,2 |

d'apprécier, dans le premier cas, la déperdition, dans le second cas, l'assimilation des mêmes principes élémentaires.

V. Le 26 juin, en même temps que l'on plaçait deux graines dans la chambre obscure, on plantait en plein air, dans de la pierre ponce purifiée et humectée, une autre graine de même origine pesant 1gr,072; 0gr,922, en la supposant séchée à 110 degrés.

Le 3 juillet, les cotylédons étaient sortis du sol. Le 22, la plante, haute de 22 centimètres, portait huit feuilles d'un beau vert (*fig.* 2, page 227); séchée à 110 degrés, elle a pesé 1gr,293, renfermant :

| | gr |
|---|---|
| Carbone | 0,5990 (1) |
| Hydrogène | 0,0760 |
| Oxygène | 0,5321 |
| Azote | 0,0404 |
| Substances minérales | 0,0455 |
| | 1,2930 |

(1) Obtenu par la combustion à l'aide de l'oxyde de cuivre :

| | gr | | gr |
|---|---|---|---|
| Acide carbonique | 2,196 = | Carbone | 0,5990 |
| Eau | 0,692 = | Hydrogène | 0,0760 |

L'azote a été dosé dans une plante venue, dans les mêmes conditions, d'une graine pesant 1gr,080 à l'état normal. Cette plante pesait, sèche, 1gr,290.

Cette plante était formée de :

| | gr |
|---|---|
| Racines | 0,440 |
| Tiges et feuilles | 0,700 |
| Cotylédons | 0,150 |
| | 1,290 |

Par la chaux sodée on a dosé :

| | gr | | gr | |
|---|---|---|---|---|
| Dans racines, tiges et feuilles | 1,140 | Azote. | 0,0352 | 0gr,0373 |
| — cotylédons | 0,15 | Azote. | 0,0021 | |

Le petit pot à fleur et la ponce pesaient secs 142gr,9.

On a dosé, dans le tiers, 47gr,3; azote, 0gr,00103; pour la totalité, azote, 0gr,0071.

Ou, pour la totalité de l'azote :

| | gr |
|---|---|
| Dans les plants | 0,0373 |
| Dans le sol | 0,0031 |
| | 0,0404 |

On voit combien les cotylédons, qui constituent la presque totalité de la graine avaient perdu d'azote, azote qui était d'ailleurs réparti dans l'ensemble du végétal.

RÉSUMÉ.

| | Poids totàl. | Carbone. | Hydrogène. | Oxygéne. | Azote. | Matières minérales. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| Graines ......... | 0,922 | 0,4064 | 0,0560 | 0,3730 | 0,0411 | 0,0454 |
| Plants ......... | 1,293 | 0,5990 | 0,0760 | 0,5321 | 0,0404 | 0,0454 (1) |
| Différences .. | 0,371 | 0,1926 | 0,0200 | 0,1591 | 0,0007 | 0,0000 |

Le résultat de cette expérience sur le développement d'une même plante, opéré simultanément à la lumière et dans l'obscurité, peut être présenté ainsi :

| | Vingt-cinq jours de végétation, | | |
|---|---|---|---|
| | à la lumière. | | à l'obscurité. |
| | gr | | gr |
| Poids de la graine....... | 0,922 | | 0,926 |
| Poids de la plante sèche... | 1,293 | | 0,566 |
| Matière organique acquise. | 0,371; | perdue.. | 0,360 |
| Carbone acquis.......... | 0,1926; | perdu.. | 0,1598 |
| Hydrogène acquis....... | 0,0200; | » .. | 0,0232 |
| Oxygène acquis......... | 0,1591; | » .. | 0,1766 |

Ainsi, sous les seules influences de l'air et de l'humidité, dans un sol privé d'engrais, pendant la végétation à la lumière, il y a eu assimilation de carbone en même temps que fixation d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport voulu pour constituer l'eau.

A l'obscurité, dans des conditions de température peu différentes et sous les mêmes influences, il y a eu élimination de carbone, élimination d'hydrogène et d'oxygène à très-peu près dans les proportions pour former de l'eau.

En se développant à l'abri de la lumière, une plante emprunte tous les principes de son organisme à la graine d'où elle sort; l'atmosphère n'intervient que comme milieu comburant.

---

(1) Les cendres n'ont pas été déterminées; l'on a calculé leur poids d'après celui de la graine.

Les semences ont toutes une constitution analogue ; généralement elles renferment de l'amidon, de la dextrine, des matières protéiques, des corps gras, de la cellulose, des substances minérales.

Pendant la germination, l'amidon est modifié en dextrine et en glucose. Ces deux derniers principes devaient donc se trouver, et ont été trouvés, en effet, dans les plantes venues à l'obscurité; plusieurs fois j'ai rencontré du *sucre* associé au glucose. Ces principes immédiats ne sont pas, il s'en faut, les seuls qui existent, soit dans les graines, soit dans les plantes examinées, mais ce sont ceux dont il m'a été possible de déterminer les proportions avec une suffisante exactitude.

Les matières grasses ont été extraites par l'éther.

L'amidon, après transformation par l'action de l'acide sulfurique dilué, a été dosé à l'état de glucose. La saccharification complète est une opération délicate : pour ne pas laisser d'incertitude sur les résultats, j'ai dû transformer en glucose un poids connu d'amidon sec. Tout d'abord il s'est présenté une difficulté, celle de se procurer de l'amidon pur. L'amidon, considéré comme d'une grande pureté, a constamment donné, au minimum, deux millièmes d'azote quand on l'a traité par la chaux sodée ; or ces deux millièmes d'azote représentent près d'un centième d'albumine. En tenant compte de la matière azotée et des faibles quantités de substances minérales mises en évidence par l'incinération, j'ai constaté qu'en saccharifiant $0^{gr},9093$ d'amidon séché à une température longtemps continuée de 110 degrés, je n'opérais réellement que sur $0^{gr},9020$ de matière, et encore est-il vraisemblable que cette matière n'était pas exempte de traces de cellulose. J'ai dû tenir compte de ces circonstances dans la fixation du titre de liqueur de Felhing, destinée à doser l'amidon après sa transformation.

Le glucose et le sucre ont été dosés par la même liqueur cupropotassique en faisant intervenir l'inversion. Les ré-

sultats n'ont été acceptés qu'autant que la réduction avait lieu avec une grande netteté. Je dois dire, à cette occasion, que dans plusieurs circonstances le dosage des matières sucrées par le réactif cupropotassique a été impossible.

La *cellulose*, quand elle est faiblement agrégée, est facilement modifiable par l'acide que l'on emploie pour la séparer de l'amidon; par cela même on est exposé à la doser trop bas et à doser trop haut l'amidon.

Lorsqu'il s'agissait d'obtenir la cellulose, voici comment on procédait. On faisait bouillir la matière dans de l'eau contenant 2 centièmes d'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce que le liquide ne fût plus coloré en bleu par l'iode. On enlevait alors le liquide acide, auquel on réunissait les eaux de lavage. On ajoutait alors de l'acide sulfurique monohydraté dans le rapport de 2 volumes et demi pour 100 volumes, lorsque l'on devait saccharifier l'amidon.

La cellulose lavée et séchée était traitée par l'éther pour enlever les substances grasses. La cellulose impure ainsi obtenue n'est pas exempte d'azote, indice de la présence des matières protéiques, que l'eau acidulée n'enlève point en totalité; celle provenant des tiges. des racines, des feuilles coupées en minces fragments, conserve le volume, la forme du tissu végétal; à l'étuve elle subit un retrait considérable; ses fibres, quand elles sont sèches, n'ont plus aucune ténacité.

Cette cellulose brute était mise en digestion dans le réactif ammoniacocuprique de Schweitzer; elle y laissait toujours un résidu insoluble plus ou moins abondant. La partie dissoute dans le réactif en était précipitée par l'addition de l'acide acétique. On lavait d'abord avec de l'eau ammoniacale, puis avec de l'eau pure. La cellulose ainsi préparée paraissait incolore tant qu'elle était humide, mais elle prenait en séchant une teinte légèrement verdâtre. On la pesait après l'avoir desséchée à 110 degrés.

J'ai constaté que la différence de poids entre la cellulose

brute et la cellulose retirée du réactif de Schweitzer est toujours assez forte. En voici un exemple :

| | |
|---|---|
| De la cellulose brute provenant de tiges et de racines d'un plant de maïs, mis dans le réactif cuivrique, pesait.. .............. ... | gr 1,718 |
| La partie dissoute précipitée par l'acide acétique a pesé....... .................. | 1,316 |
| Différence................. | 0,402 |

Bien qu'il fût naturel que la cellulose brute contînt autre chose que de la cellulose, en présence de cette différence il était prudent de rechercher si réellement l'on retirait du réactif toute la cellulose pure qu'on y avait dissoute.

Des fibres d'un vieux linge de lin, bien lavées et desséchées, ont été mises dans la liqueur de Schweitzer ; elles n'ont pas tardé à disparaître. Une fois la dissolution achevée, on a précipité par l'acide acétique :

| | |
|---|---|
| Fibres dissoutes............ | gr 0,651 |
| Cellulose retirée............ | 0,654 |

La cellulose précipitée, bien lavée, était blanche, avec la consistance de l'empois. Desséchée, elle a pris une teinte légèrement brunâtre, un aspect corné.

On voit que l'on a retrouvé, à très-peu près, ce que l'on avait dissout, et que par conséquent ce que le réactif cuivrique ne prend pas, ou ce que l'acide acétique n'en précipite plus, n'est pas de la cellulose. Néanmoins, dans mes analyses, j'ai toujours pris le poids de la cellulose brute, celle obtenue par l'action de l'acide faible, pour le comparer à celui de la cellulose pure.

La *dextrine* étant isomère avec la cellulose, et n'existant d'ailleurs qu'en fort minimes quantités dans les matières que j'avais à examiner, il n'y avait aucun inconvénient à la confondre avec l'amidon ; je n'en ai donc pas fait une recherche spéciale.

L'*albumine*, la *caséine* ont été déduites de la propor-

tion d'azote, ainsi que je l'ai fait pour la première fois en 1836 (1).

La détermination de l'azote est bien autrement rapide et précise que celle des matières protéiques en nature, exigeant de longues manipulations pour obtenir des produits dont la pureté est très-contestable.

I. *Végétation du maïs dans l'obscurité. Examen comparatif de la composition des graines et des plantes.* — Le 5 juillet 1860, on a planté dans un sol de pierre ponce humecté avec de l'eau pure vingt-deux graines de maïs géant, pesant $9^{gr},838$; sec, $8^{gr},636$. Les plantes se sont développées dans la chambre obscure jusqu'au 25 juillet; chaque plant portait trois feuilles d'un jaune pâle (*fig.* 3); les

Fig. 3.



Réduction au quart.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 225.

plus grandes avaient 30 centimètres, les plus courtes 8 centimètres de longueur; les tiges 8 à 10 centimètres, avec un diamètre de 3 à 4 millimètres. Les racines, d'un blanc mat, étaient contournées, très-déliées; quelques-unes des fibrilles mesuraient 28 centimètres. L'épisperme des graines n'avait pas changé d'aspect.

| | | |
|---|---|---|
| Les vingt-deux plants humides ont pesé........ | | 73$^{gr}$,26 |
| Desséchés à 110 degrés, feuilles et tiges. | 2,272 | 4,529 |
| Les racines........................ | 2,257 | |
| Eau.................................... | | 68,731 |

Dans 100 de graines du maïs géant l'analyse a indiqué :

| | A l'état normal. |
|---|---|
| Amidon et dextrine...... | 64,90 |
| Albumine.............. | 8,94 |
| Huile............... ... | 4,70 |
| Cellulose................ | 5,25 |
| Substances minérales...... | 1,58 |
| Matières indéterminées..... | 4,00 |
| Eau...... ............ | 12,24 |
| | 101,61 |

Un gain de 1 ½ pour 100 n'a rien de surprenant dans une analyse aussi compliquée.

En attribuant l'excès 1,6 aux matières indéterminées, on a pour la composition de la graine du maïs géant :

| | A l'état normal. | Desséché à 110 degrés. |
|---|---|---|
| Amidon et dextrine..... | 64,90 | 73,95 |
| Albumine (1).......... | 8,94 | 10,19 |
| Huile................. | 4,70 | 5,36 |
| Cellulose.............. | 5,25 | 5,98 |
| Substances minérales.... | 1,58 | 1,80 |
| Matières indéterminées... | 2,39 | 2,72 |
| Eau.................. | 12,24 | 0,00 |
| | 100,00 | 100,00 |

(1) 0$^{gr}$,985 de maïs ont donné, azote : 0$^{gr}$,0143.

RÉSUMÉ.

| | Poids total. | Amidon et dextrine. | Glucose et sucre (1). | Huile. | Cellulose. | Matières azotées. | Matières minérales. | Substances indéterminées. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| raines . | 8,636 | 6,386 | » | 0,463 | 0,516 | 0,880 | 0,156 | 0,235 |
| lantes . | 4,529 | 0,777 | 0,953 | 0,150 | 1,316 | 0,880 | 0,156 | 0,297 |
| Différ. | — 4,107 | — 5,609 | + 0,953 | — 0,313 | + 0,800 | 0,000 | 0,000 | + 0,062 |

II. Une autre expérience, faite en prenant une seule graine de maïs, a donné pour résultat, après que la plante eut végété pendant un mois dans la chambre obscure.

| | Poids total. | Amidon et dextrine. | Glucose. | Huile. | Cellulose. | Matières azotées. | Matières minérales. | Substances indéterminées. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr | gr |
| raine . . | 0,489 | 0,362 | » | 0 026 | 0,029 | 0,050 | 0,009 | 0,013 |
| lante . . . | 0,300 | » | 0,129 | 0,005 | 0,090 | 0,050 | 0,009 | 0,017 |
| Différ. | — 0,189 | — 0,362 | + 0,129 | — 0,021 | + 0,061 | 0,000 | 0,000 | + 0,004 |

L'amidon avait disparu ; du moins on n'en a retrouvé que des traces dans la plante.

Le glucose, les substances dont on n'a pas déterminé la nature, ne représentent pas, pondéralement, l'amidon et l'huile disparus. En définitive, il y a eu perte de matière, et cela est très-naturel, puisque, pendant la germination et la végétation dans l'obscurité, il y a élimination constante de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il y a ceci de remarquable, un développement de cellulose dans la plante venue en l'absence de la lumière. Ce développement, on l'a constaté dans plusieurs observations. Il est donc vraisemblable qu'une partie de l'amidon est transformée, organisée en cellulose. Je ferai d'ailleurs remarquer que dans ces expériences, la cellulose a été extraite de la graine et de la plante par les mêmes moyens, en faisant usage des mêmes réactifs, et qu'en la dosant, soit à l'état brut, soit après l'avoir précipitée de la liqueur ammoniacocuivrique où l'avait dissoute, on en a toujours trouvé dans le végétal plus qu'il n'en préexistait dans la semence.

(1) Le sucre étant exprimé en glucose.

La plante venue à l'obscurité pèse notablement moins que la graine. Il est cependant inadmissible qu'un végétal, en s'organisant, en prenant un accroissement considérable, perde de la matière. Le fait est néanmoins révélé par la balance; pour l'expliquer, il suffit de considérer que l'on a comparé le poids de la plante au poids brut de la semence au lieu de le comparer à celui de l'embryon.

Dans certaines graines, le germe est tellement petit, qu'il serait difficile d'en apprécier le poids, mais il suffit de suivre son évolution pour s'assurer qu'il assimile réellement de la matière. La tigelle d'un pois, ayant à l'origine quelques millimètres, produit une tige d'un mètre de longueur; les organes foliacés rudimentaires, repliés dans les lobes de la gemmule du maïs, donnent des feuilles de 8 à 12 centimètres; de la radicule à peine visible du haricot sortent de nombreuses racines, dont les fibres chevelues prennent fréquemment 15 centimètres d'extension. L'organisme ainsi constitué est incolore, parce qu'il a été formé dans l'obscurité; toutefois son tissu cellulaire est solide, résistant, imprégné de liquide tant que l'aliment qu'il puise dans la graine ne lui manque pas : c'est que la semence est ainsi constituée qu'elle porte en soi la nourriture de l'embryon résidant dans le périsperme, ou dans le cotylédon, fonctionnant comme le périsperme, et formés l'un et l'autre d'amidon se changeant en matière sucrée, d'albumine, de matières grasses. C'est à peu près ainsi qu'est composé l'œuf, et dans la même prévision, celle de pourvoir à l'alimentation d'un germe. Cette ressemblance de constitution n'avait pas échappé aux anciens physiologistes; Gœrtner le premier, je crois, l'a signalée formellement en nommant *albumen*, dans la graine, ce que l'on appelle aujourd'hui le périsperme, l'endosperme, l'assimilant ainsi dans sa pensée à l'albumine de l'œuf des oiseaux. Les progrès de la science ont corroboré cet aperçu; il suffit, pour s'en convaincre, de comparer la composition de l'œuf à celle de la graine.

| OEuf. | Graine. |
|---|---|
| Albumine. | Albumine. |
| Matières grasses. | Matières grasses. |
| Sucre de lait, glucose (?). | Amidon, dextrine pouvant donner du glucose. |
| Soufre, phosphore, entrant dans des composés organiques. | Soufre, phosphore, entrant dans des composés organiques. |
| Phosphate de chaux. | Phosphate de chaux. |
| Eau en forte proportion : 65 à 90 pour 100. | Eau en faible proportion : 12 à 20 pour 100. |
| | Cellulose. |

Dans l'œuf, on n'a pas trouvé de cellulose, peut-être est-ce parce qu'on ne l'a point cherchée.

L'analogie entre l'œuf et la graine se soutient dans l'évolution du germe. Le poids de l'œuf diminue pendant l'incubation, comme diminue le poids de la graine durant la germination, et, dans les deux cas, il y a production d'acide carbonique. Les deux phénomènes exigent pour commencer une certaine température, mais il n'en est pas moins vrai qu'une graine, en germant, dégage de la chaleur, et je suis très-disposé à croire, d'après ce que je connais des bancs d'œufs de tortues déposés dans le sable, sur les plages des grands fleuves de l'Amérique, qu'il y a aussi dégagement de chaleur pendant l'incubation des œufs de reptiles. Toute combustion de carbone détermine nécessairement une élévation de température. Une fois dégagé de la graine, l'embryon se développe dans la chambre obscure, comme il se développerait dans les conditions normales ; il y a cependant cette différence essentielle que la plante continue sans interruption à former de l'acide carbonique en brûlant du carbone. Tout organisme végétal subit cette combustion, les feuilles comme les racines, mais elle n'est manifeste qu'autant qu'elle n'est pas dissimulée par les feuilles fonctionnant à la lumière comme appareils réducteurs. Une plante née et continuant à vivre dans l'obscurité se comporte donc, à beaucoup d'égards, comme certains animaux

d'un ordre inférieur, tels que les zoophytes, ne possédant aucun organe spécial pour l'exercice de la respiration (1). La combustion a lieu dans le tissu cellulaire par l'intermédiaire de l'eau, en produisant un faible dégagement de chaleur. Cette plante subsiste tant qu'elle a du sucre, de l'albumine, de la graisse, des phosphates à consommer, et, lorsque par l'épuisement de ces matériaux contenus, élaborés dans le périsperme ou dans les cotylédons, l'aliment devient insuffisant, elle languit et meurt d'inanition.

Dans la *Statistique des êtres organisés*, publiée en 1841, par M. Dumas et moi, nous avons dit « qu'à certaines » époques, dans certains organes, la plante se fait animal; » qu'elle devient, comme l'animal, appareil de combus» tion; qu'elle brûle du carbone et de l'hydrogène; qu'elle » produit de la chaleur; que le sucre, ou l'amidon converti » en sucre, sont les matières premières au moyen desquelles » se développe cette chaleur (2). »

Les expériences dont j'entretiens en ce moment l'Académie complètent cet énoncé, en montrant qu'à l'obscurité une plante développée, ayant tige, feuilles, racines, se comporte réellement comme un animal pendant toute la durée de son existence; elles indiquent, d'une manière précise, l'origine, la nature, la quantité des aliments dont cette plante se nourrit. Elles combleront d'ailleurs une lacune regrettable, qui pourrait nuire à l'identité que je cherche à établir.

L'animal de l'organisation la plus simple n'émet pas seulement, en respirant, de la chaleur, de l'eau, de l'acide carbonique; une partie de l'albumine qu'il consomme est modifiée par la combustion respiratoire en un composé azoté cristallin, l'urée, que l'on rencontre dans les excrétions; dans la combustion respiratoire d'une plante vivant à l'obscurité, une semblable modification de l'albumine ne pouvait être aussi manifeste, par la raison que les végétaux

(1) Milne Edwards, *Leçons de Physiologie*, t. II, p. 2.

(2) Dumas et Boussingault, *Statistique des êtres organisés*. Paris, 1841.

sont dépourvus d'organes excréteurs; mais, dans les sucs remplissant les cellules, on trouve un principe immédiat cristallin, l'asparagine, qui est un amide comme l'urée, se transformant aussi facilement en aspartate d'ammoniaque que l'urée se transforme en carbonate d'ammoniaque.

Une graine qui germe, un végétal vivant, dans un lieu obscur, élaborent de l'asparagine. Une plante produit le même principe, même à la lumière, dans les premières phases de la vie, tant que domine la force éliminatrice, tant qu'elle laisse brûler plus de carbone qu'elle ne révivifie d'acide carbonique. D'ailleurs, dans le jeune âge, cette plante possède plus de racines placées à l'obscurité que de feuilles exposées à la lumière. Aussitôt que, par l'abondance des feuilles, la force réductrice vient à dominer la force éliminatrice, lorsque, par exemple, la plante est sur le point de fleurir, on ne rencontre plus d'asparagine, si ce n'est dans des racines très-développées. Dans une plante venue à l'obscurité, l'asparagine s'y accumule, parce qu'elle n'est pas modifiée, par l'action de la lumière (1), on la trouve dans les feuilles, dans les tiges et dans les racines; c'est du moins ce que j'ai reconnu pour le maïs, le haricot, le pois, le trèfle (2).

L'asparagine est bien certainement formée pendant la combustion cellulaire que l'on peut appeler, sans trop d'exagération, une combustion respiratoire. D'abord les graines des plantes qui en fournissent n'en renferment pas la moindre trace, et il est facile de prouver que le végétal n'en puise pas les éléments dans des substances azotées autres que celles qui entrent dans la constitution de la semence.

Le 5 juillet, on a mis dans de la pierre ponce lavée et calcinée, pour éliminer toutes matières organiques, 246 graines de haricot pesant 201 grammes. On a placé dans la chambre

(1) Dans la suite de ce travail, je rapporterai les expériences que j'ai faites sur l'absorption de l'asparagine par les plantes exposées au soleil.

(2) Dans les germes de la pomme de terre, la solanine paraît remplacer l'asparagine.

obscure ; on a humecté avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque. Le 25 juillet, on a retiré des plants $5^{gr},40$ d'asparagine cristallisée.

Je terminerai ces rapprochements en rappelant que la matière dont est formée la cellule des plantes n'appartient pas exclusivement au règne végétal. L'enveloppe des tuniciers placés aux derniers échelons de l'organisation animale présente, d'après MM. Lœwig et Kœltiker, tous les caractères et la composition de la cellulose.

## NOTE SUR LA DÉTERMINATION DU SIGNE DES CRISTAUX;

Par M. BERTIN.

Les substances biréfringentes se divisent en deux classes, suivant qu'elles ont un ou deux axes optiques. Les cristaux de chaque classe se divisent encore en deux groupes, suivant qu'ils sont positifs ou négatifs. Le signe du cristal se définit par des conditions analytiques très-nettes, et se détermine par des expériences très-simples, dont la théorie, sans être nouvelle, est cependant peu connue. C'est cette théorie que je voudrais exposer brièvement.

### I. — *Définition du signe des uniaxes.*

Les cristaux à un axe ont deux indices, l'ordinaire $m$ et l'extraordinaire $m'$, et le signe de la différence $m' - m$ détermine celui du cristal. Ainsi, cette différence est positive dans le quartz et négative dans le spath, et c'est là ce qu'on exprime en disant que le quartz est positif et le spath négatif.

Les indices sont les inverses des vitesses O et E avec lesquelles se propagent les deux rayons : le signe de $m' - m$ est donc le même que celui de O — E; on peut donc dire aussi que le signe du cristal est le même que celui de l'excès de la vitesse ordinaire sur la vitesse extraordinaire.

Dans les cristaux à un axe l'onde ordinaire est une sphère, et l'onde extraordinaire est un ellipsoïde de révolution autour de l'axe. La sphère a pour rayon la vitesse ordinaire; l'ellipsoïde touche la sphère sur l'axe optique; il a pour demi-axe de révolution cette même vitesse ordinaire et pour rayon de l'équateur la vitesse extraordinaire. Il en résulte que l'onde extraordinaire est un ellipsoïde *allongé* comme un œuf dans les cristaux positifs $(O > E)$, tandis qu'il est *aplati* comme une lentille dans les cristaux négatifs $(O < E)$.

Toute vibration qui s'effectue suivant l'axe optique se propage dans la section perpendiculaire avec la vitesse E en développant une élasticité proportionnelle à $E^2$, de sorte que l'axe optique est l'axe de plus petite ou de plus grande élasticité, suivant la grandeur relative de E par rapport à O. Ainsi, l'axe optique est l'axe de plus petite élasticité (axe des $z$) dans les cristaux positifs, et l'axe de plus grande élasticité (axe des $x$) dans les cristaux négatifs. En résumé,

Dans un cristal *positif*, comme le quartz :

1° L'indice extraordinaire est le plus grand, $m' - m > 0$;

2° La vitesse extraordinaire est la plus petite, $O - E > 0$;

3° L'onde extraordinaire est un ellipsoïde allongé comme un œuf;

4° L'axe optique est l'axe de plus petite élasticité ou l'axe des $z$.

Dans un cristal *négatif*, comme le spath d'Islande :

1° L'indice extraordinaire est le plus petit, $m' - m < 0$;

2° La vitesse extraordinaire est la plus grande, $O - E < 0$;

3° L'onde extraordinaire est un ellipsoïde aplati comme une lentille;

4° L'axe optique est l'axe de plus grande élasticité ou l'axe des $x$.

### II. — *Définition du signe des biaxes.*

Dans les cristaux à deux axes, il y a trois indices princi-

paux $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, et trois vitesses principales, $a$, $b$, $c$, qui sont les vitesses de propagation des vibrations parallèles aux trois axes d'élasticité. On prend ces trois axes rectangulaires pour axes des $x$, des $y$ et des $z$, et comme on suppose $a > b > c$, on dit que l'axe des $x$, ou l'axe des vibrations qui se propagent avec la plus grande vitesse $a$, est l'axe de plus grande élasticité, tandis que l'axe des $z$ est celui de plus petite élasticité, parce que les vibrations parallèles à cet axe se propagent avec la plus petite vitesse $c$.

On passse de cette classe de cristaux à la précédente, en supposant que deux des trois vitesses $a$, $b$, $c$ deviennent égales entre elles. Un seul axe d'élasticité est alors défini, c'est celui sur lequel on compte la vitesse singulière, et c'est l'axe optique unique du nouveau cristal. On voit, par conséquent, qu'on obtiendra un cristal uniaxe positif en supposant $a = b$, ce qui laissera l'axe optique dirigé suivant l'axe des $z$ ou de plus petite élasticité, tandis que l'hypothèse $b = c$ donnera un cristal négatif, puisque son axe optique sera l'axe des $x$ ou de plus grande élasticité.

Quoique les propriétés optiques des deux classes de cristaux soient bien différentes, elles ont cependant une certaine analogie qui permet de les comparer : c'est la ligne moyenne ou la bissectrice de l'angle aigu des axes qui, dans les cristaux à deux axes, correspond à l'axe optique proprement dit des cristaux à un axe. On voit donc que cette ligne moyenne doit être l'axe de plus petite élasticité ou l'axe des $z$ dans les biaxes positifs, et l'axe de plus grande élasticité ou l'axe des $x$ dans les biaxes négatifs.

Quand on cherche analytiquement la position des deux axes optiques des biaxes, on trouve que chacun d'eux fait, avec l'axe des $x$, un angle $\theta$ dont la tangente s'exprime au moyen des trois indices par la formule suivante :

$$\operatorname{tang} \theta = \sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\beta^2 - \alpha^2}}.$$

Si l'axe des $x$ est la ligne moyenne ou si le cristal est

négatif, $\theta$ est plus petit que 45 degrés, tandis qu'on a $\theta > 45$ degrés pour les cristaux positifs dans lesquels la ligne moyenne est l'axe des $z$. Ainsi, en résumé,

Dans les biaxes positifs, comme la topaze :

1° La ligne moyenne (bissectrice de l'angle aigu des axes) est l'axe des $z$ ;

2° La ligne supplémentaire (bissectrice de l'angle obtus des axes) est l'axe des $x$ ;

3° L'angle $\theta$ est plus grand que 45 degrés, $\theta - 45° > 0$.

Dans les biaxes négatifs, comme le mica :

1° La ligne moyenne est l'axe des $x$ ;

2° La ligne supplémentaire est l'axe des $z$ ;

3° L'angle $\theta$ est plus petit que 45 degrés, $\theta - 45° < 0$.

On voit donc, en comparant les deux classes de cristaux, que leur signe est le même que celui de $(m' - m)$ dans les uniaxes et de $(\theta - 45°)$ dans les biaxes. On peut encore dire que l'axe optique des uniaxes et la ligne moyenne des biaxes sont, l'un et l'autre, l'axe de plus petite élasticité si le cristal est positif, et l'axe de plus grande élasticité s'il est négatif.

Parmi les biaxes négatifs, il en est un que nous devons étudier, parce que nous allons nous en servir : c'est le mica. On sait avec quelle facilité ce minéral se clive. Une lame de mica un peu épaisse, observée dans un appareil de polarisation à lumière convergente, offre le système de franges représenté dans la *fig.* 4, p. 252 : c'est ce qu'on appelle des *lemniscates*. Cette simple observation nous prouve que le mica se clive perpendiculairement à la ligne moyenne, c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe des $x$, puisque ce minéral est négatif. La ligne PP', qui passe par les pôles des lemniscates, est donc la ligne supplémentaire ou l'axe des $z$. Enfin, une ligne tracée sur la lame perpendiculaire à celle-ci est la direction de l'axe des $y$. Tout rayon qui traverse la lame normalement s'y décompose en deux : l'un vibre parallèlement à l'axe polaire PP' ou C$z$, se meut avec

l'indice $\gamma$, et parcourt, dans l'épaisseur $\varepsilon$ de la lame, un chemin équivalent à $\gamma\varepsilon$; l'autre vibre parallèlement à l'axe des $y$, se meut avec l'indice $\beta$, et parcourt un chemin équivalent à $\beta\varepsilon$. La lame leur communique donc une différence de marche égale à $(\gamma - \beta)\,\varepsilon$.

Quand cette différence est d'un quart de longueur d'onde, on dit que le mica est d'un quart d'onde; son épaisseur est alors $\frac{\lambda}{4(\gamma - \beta)}$, en désignant par $\lambda$ la longueur d'onde des rayons jaunes, qui est égale à 550 millionièmes de millimètre. On ne peut pas la calculer directement, parce qu'on ne connaît bien ni $\gamma$ ni $\beta$; mais d'anciennes expériences de Biot sur la comparaison des couleurs des lames de mica avec celles des anneaux de Newton nous ont appris que la différence des indices $\gamma - \beta$ est de $\frac{1}{220}$. Le mica d'un quart d'onde doit donc avoir une épaisseur de $\frac{0^{mm},000550}{4} \times 220$ ou de $\frac{3}{100}$ de millimètre. Ces lames si minces se collent sur du verre, et on marque sur la monture la direction de la ligne qui passait par les pôles des lemniscates lorsque la lame était plus épaisse. C'est cette ligne qu'on appelle pour abréger l'*axe du mica*. Il faut se rappeler que c'est l'axe des $z$ et que le rayon normal qui vibre suivant cette ligne prend dans le cristal un retard de $\frac{\lambda}{4}$ sur le rayon qui vibre dans une direction perpendiculaire.

Le mica quart d'onde et le quartz vont nous servir à reconnaître le signe de tous les cristaux taillés en lames perpendiculaires à l'axe ou à la ligne moyenne, à la seule condition que nous puissions les observer dans un appareil de polarisation à lumière convergente. Le plus parfait de tous ces appareils est sans contredit le microscope polarisant de Norremberg, que j'ai décrit dans ces *Annales*, 3$^e$ série, t. LXIX, p. 87. Voici comment on l'emploie pour déterminer le signe des lames cristallisées.

### III. — *Détermination du signe des uniaxes.*

Une lame uniaxe, taillée perpendiculairement à l'axe, présente dans le microscope polarisant, comme dans la pince à tourmalines, des anneaux colorés traversés par une croix noire quand l'analyseur est à l'extinction. Quand on ajoute à la lame cristallisée un mica d'un quart d'onde, le phénomène change d'aspect. Dans le microscope de Norremberg, la place la plus convenable pour mettre le mica est dans l'espace laissé libre entre l'oculaire et le Nicol analyseur; on le pose sur la monture de l'oculaire. En le tournant sur cette monture il est facile d'amener l'axe du mica dans l'azimut 45 degrés, c'est-à-dire à égale distance des deux plans de polarisation du polariseur et de l'analyseur. Les anneaux sont alors complétement modifiés. La croix noire est devenue grise, et elle divise chaque anneau en quatre parties alternativement brillantes et sombres. Chacun de ces arcs n'a plus une teinte uniforme, l'intensité y va en décroissant depuis les branches de la croix jusqu'au milieu de l'arc, où elle est nulle. Il en résulte que les deux premiers, qui sont les plus petits, apparaissent sous la forme de deux taches noires au milieu du champ. Portons notre attention sur la ligne qui passe par ces deux taches, et comparons sa direction avec celle de l'axe de notre mica :

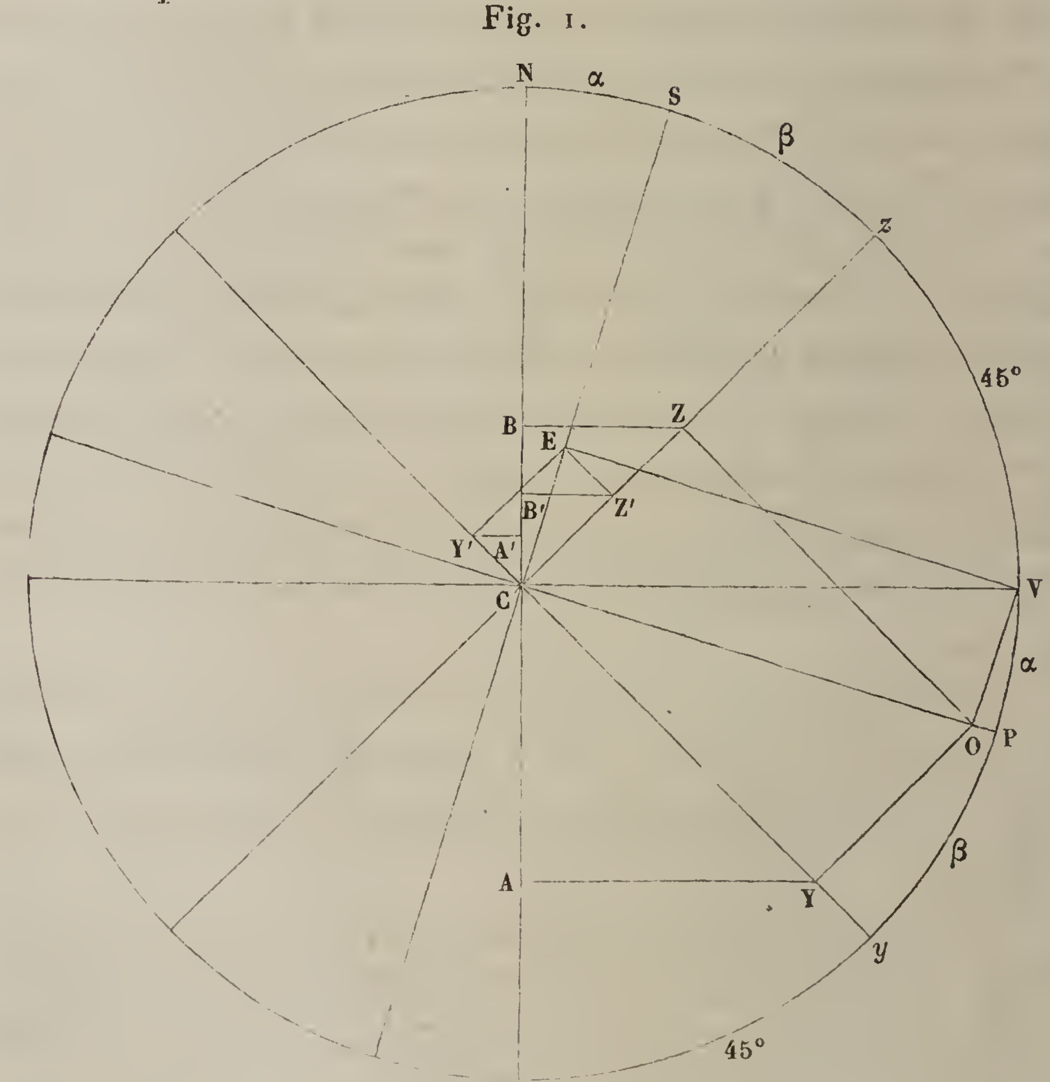
1° Ou bien la ligne des taches et l'axe du mica sont perpendiculaires : projetées sur le plan horizontal, ces deux lignes, en se croisant, figurent le signe +, et alors le cristal est *positif*;

2° Ou bien la ligne des taches et l'axe du mica sont parallèles : projetées sur le plan horizontal, ces deux lignes, en se superposant, figurent le signe —, et alors le cristal est *négatif*.

On a proposé bien des méthodes pour reconnaître le signe des cristaux, mais aucune n'est comparable à celle-ci pour la précision. Elle est implicitement contenue dans le

Mémoire de M. Airy sur les franges du spath observées dans la lumière polarisée circulairement (1); mais l'auteur n'a pas fait de distinction entre les cristaux de divers signes. M. Dove a remarqué plus tard (2) que les uns se comportent dans la lumière polarisée circulairement à droite, comme les autres dans la lumière polarisée circulairement à gauche. Mais c'est Norremberg qui, le premier, a fait connaître la règle si nette que j'ai énoncée plus haut. Je l'ai rapportée dans ma Note sur le microscope polarisant, mais sans en donner la démonstration. Comme cette démonstration est encore peu connue et qu'elle m'a été souvent demandée, je vais essayer de l'exposer ici sous une forme simple.

Fig. 1.




Soit CV (*fig.* 1) la direction des vibrations de la lu-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 204 (1831).
(2) *Annales de Poggendorff*, t. XL, p. 457 (1837).

mière incidente ou des rayons envoyés sur le cristal par le polariseur, et CN la direction des vibrations de la lumière qui sort du Nicol analyseur. Ces deux directions étant rectangulaires, tant qu'il n'y a pas de cristal interposé, la lumière est éteinte. Mais si les rayons réfléchis par le miroir polariseur rencontrent la lame cristallisée, la vibration lumineuse se décompose en deux, l'une extraordinaire CE dans la section principale CS, et l'autre ordinaire CO dans la section perpendiculaire CP. Le rayon ordinaire ayant pour indice $m$, quand il a parcouru dans le cristal l'épaisseur $e$, c'est comme s'il avait parcouru dans l'air le chemin équivalent $me$ : le rayon extraordinaire a un indice $\mu$ compris entre $m$ et $m'$, et par conséquent pour lui le chemin équivalent à la traversée du cristal est $\mu e$. La différence des chemins parcourus est donc $\delta = (\mu - m)\,e$, et elle est toujours de même signe que $m' - m$ ou de même signe que le cristal. Puisque d'ailleurs nous n'avons à considérer que des différences, nous pourrons dire que le rayon ordinaire sort de la lame avec un retard égal à zéro, tandis que l'extraordinaire en sort avec un retard égal à $\delta$, qui est de même signe que le cristal.

Après avoir traversé la lame cristallisée, les deux rayons rencontrent le mica, dont l'axe C$z$ est dans l'azimut 45 degrés, et chacune des vibrations se décompose en deux autres dirigées suivant C$z$ et C$y$. On a ainsi deux vibrations CY et CY$'$ qui prennent dans le mica un retard égal à zéro, tandis que les deux autres CZ et CZ$'$ y prennent un retard égal à $\frac{\lambda}{4}$. Les retards communiqués par les deux cristaux s'ajoutant, on voit que le système des deux lames donne aux quatre rayons

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| les amplitudes.... | CY | CY$'$ | CZ | CZ$'$, |
| et les retards.... | o | $\delta$ | $\frac{\lambda}{4}$ | $\delta + \frac{\lambda}{4}$. |

Les vibrations de ces quatre rayons étant rectangulaires

deux à deux, on ne peut les faire interférer qu'en les ramenant à la même direction CN au moyen du Nicol analyseur. Il faut donc projetèr les quatre vibrations sur cette direction, ce qui donne les composantes définitives — CA et CA′, CB, CB′.

Reste à trouver l'expression analytique de ces composantes. Désignons par $\alpha$ et $\beta$ les angles PCV et PC$y$; convenons, pour abréger, de désigner les sinus de ces angles par $a$ et $b$, et leurs cosinus par $a'$ et $b'$ : les amplitudes s'exprimeront facilement de la manière suivante :

| | | Amplitudes. | Retards. |
|---|---|---|---|
| $\mathrm{CO} = \cos\alpha = a'$ | $\mathrm{CY} = a'b'$ | $-\mathrm{CA} = -\sqrt{\frac{1}{2}}\,a'b'$ | $0$ |
| | $\mathrm{CZ} = a'b$ | $\mathrm{CB} = \sqrt{\frac{1}{2}}\,a'b$ | $\frac{\lambda}{4}$ |
| $\mathrm{CE} = \sin\alpha = a$ | $\mathrm{CY}' = ab$ | $\mathrm{CA}' = \sqrt{\frac{1}{2}}\,ab$ | $\delta$ |
| | $\mathrm{CZ}' = ab'$ | $\mathrm{CB}' = \sqrt{\frac{1}{2}}\,ab'$ | $\delta + \frac{\lambda}{4}$. |

Pour trouver la résultante de ces quatre vibrations, il faut commencer par décomposer chacune d'elles en deux autres qui auraient pour retard o et $\frac{\lambda}{4}$. La règle du parallélogramme nous apprend qu'une vibration d'amplitude A et de retard $d$ peut être remplacée par deux vibrations,

$$\text{l'une de retard } 0 \text{ et d'amplitude } \mathrm{A}\cos 2\pi\frac{d}{\lambda},$$

$$\text{l'autre de retard } \frac{\lambda}{4} \text{ et d'amplitude } \mathrm{A}\sin 2\pi\frac{d}{\lambda}.$$

En appliquant cette règle à nos quatre vibrations, nous obtiendrons :

| Vibration à décomposer A. | Retard $d$. | Vibration de retard o. | Vibration de retard $\frac{\lambda}{4}$. |
|---|---|---|---|
| $-\sqrt{\frac{1}{2}}a'b'$ | o | $-\sqrt{\frac{1}{2}}a'b'$ | o |
| $\sqrt{\frac{1}{2}}a'b$ | $\frac{\lambda}{4}$ | o | $\sqrt{\frac{1}{2}}a'b$ |
| $\sqrt{\frac{1}{2}}ab$ | $\delta$ | $\sqrt{\frac{1}{2}}ab\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$ | $\sqrt{\frac{1}{2}}ab\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$ |
| $\sqrt{\frac{1}{2}}ab'$ | $\delta+\frac{\lambda}{4}$ | $-\sqrt{\frac{1}{2}}ab'\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$ | $\sqrt{\frac{1}{2}}ab'\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$. |

Les vibrations de retard o s'ajoutent pour donner une résultante d'amplitude X; celles de retard $\frac{\lambda}{4}$ donnent une résultante d'amplitude Y.

$$X=\sqrt{\frac{1}{2}}\left(a'b'+ab\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}-ab'\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right),$$

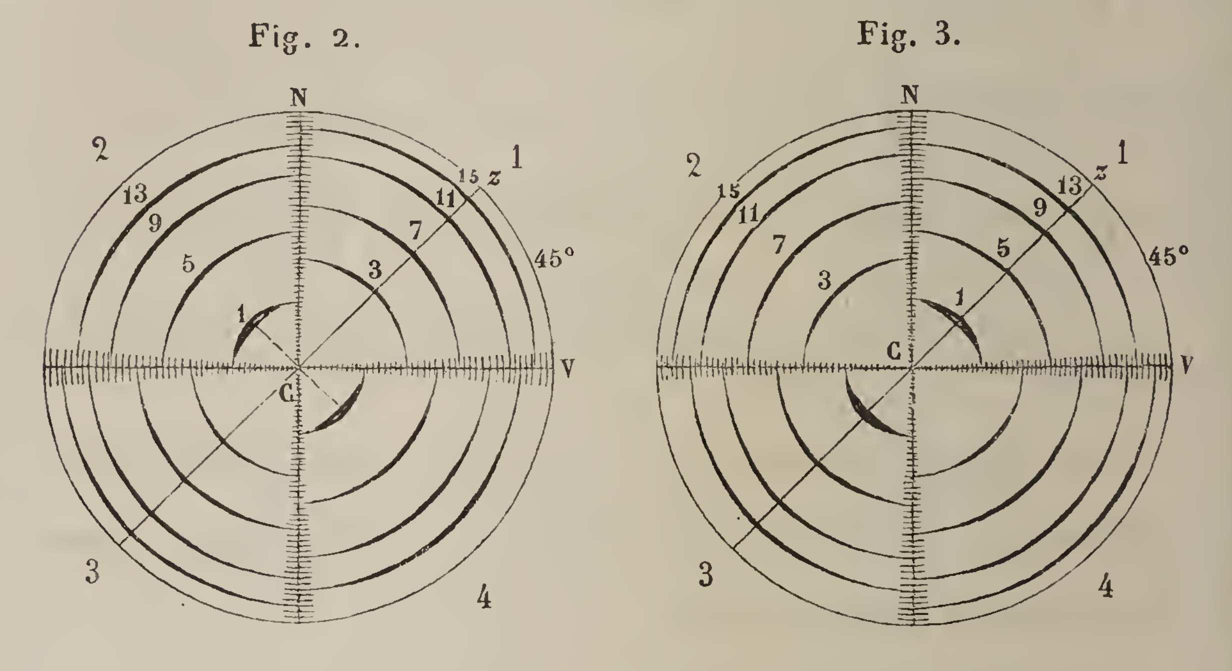
$$Y=\sqrt{\frac{1}{2}}\left(a'b+ab\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}-ab'\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Les deux vibrations X et Y se composent ensuite pour donner le rayon d'intensité $I=X^2+Y^2$. Or, si l'on fait avec un peu de méthode ces deux carrés, en se rappelant que $a^2+b^2=a'^2+b'^2=1$, on aperçoit immédiatement plusieurs réductions, et on arrive très-vite à l'expression très-simple que voici :

$$I=\frac{1}{2}\left(1+\sin 2\alpha\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Dans cette expression $\alpha$ est l'azimut de la section principale de la lame, qui est ici un plan d'incidence quelconque; $\delta$ est le retard du rayon extraordinaire qui se meut dans ce plan. Ce retard est évidemment constant à égale distance tout autour de l'axe, et par conséquent les franges ou les lignes d'intensité minimum sont circulaires. Ces franges sont les *anneaux d'Airy*. La ligne neutre correspond à $\sin 2\alpha=0$, c'est donc une croix placée comme

celle des anneaux du spath; mais elle n'est plus noire, son intensité est $I = \frac{1}{2}$. Cette croix divise le champ en quatre quadrants que nous numéroterons 1, 2, 3, 4, en partant de celui qui contient l'axe $Cz$ du mica (*fig.* 2 et 3). On




voit facilement que $\sin 2\alpha$ est positif dans les secteurs impairs et négatif dans les secteurs pairs, et on en conclut que l'intensité est minimum dans les premiers, lorsque $\sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = -1$, et dans les seconds, lorsque $\sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = +1$. Mais ces deux équations conduisent à des résultats différents, suivant que $\delta$ est positif ou négatif.

1° Si $\delta$ est positif (*fig.* 2),

$$\sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = -1 \quad \text{lorsque} \quad 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = 2n\pi + 3\frac{\pi}{2},$$

d'où

$$\delta = (4n+3)\frac{\lambda}{4},$$

$$\sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = +1 \quad \text{lorsque} \quad 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = 2n\pi + \frac{\pi}{2},$$

d'où

$$\delta = (4n+1)\frac{\lambda}{4}.$$

On sait par la théorie ordinaire des franges que $\delta$ est proportionnel au carré du diamètre des anneaux. On voit donc que dans les cristaux positifs les anneaux d'Airy ont

des diamètres dont les carrés croissent

Comme les nombres.. 1 5 9 13 dans les secteurs pairs,
Et comme les nombres 3 7 11 15 dans les secteurs impairs.

La croix grise divise donc les anneaux en arcs alternes qui commencent dans les secteurs pairs. Sur chacun de ces arcs l'intensité est $I = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\alpha)$, elle va donc en diminuant depuis les bords, où elle est $\frac{1}{2}$, jusqu'au milieu, où elle est nulle. Parmi ces arcs, les plus saillants sont les deux premiers, dont le diamètre est 1 : ils apparaissent comme deux taches noires placées de chaque côté du centre sur la bissectrice des secteurs 2 et 4, et par conséquent sur une ligne perpendiculaire à l'axe du mica. Dans les cristaux positifs, la ligne des taches et l'axe du mica sont donc en croix et figurent le signe + (*fig.* 2).

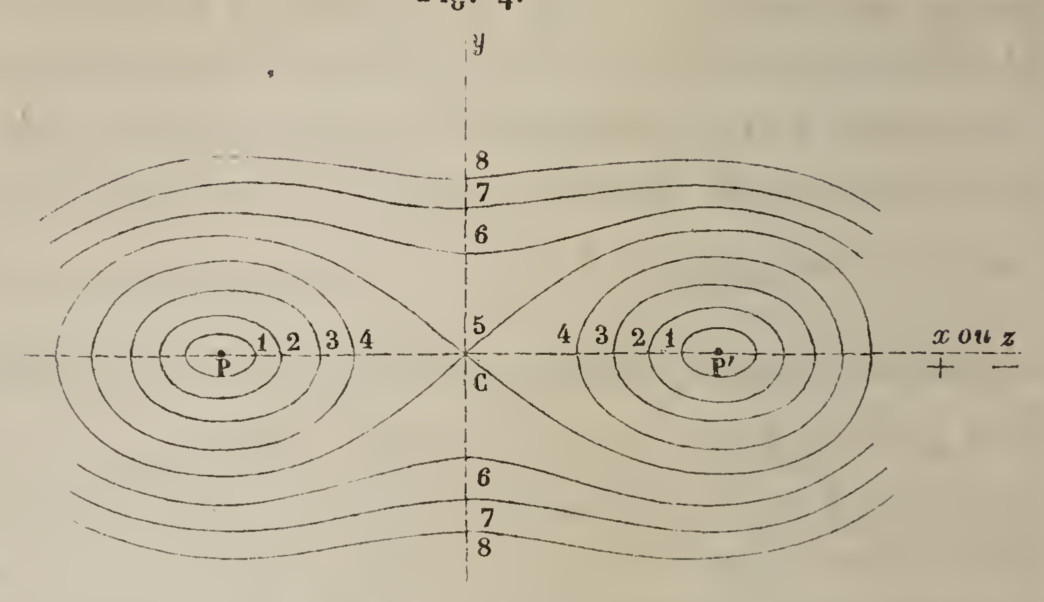
2° Si $\delta$ est négatif, tout ce que nous venons de dire des secteurs pairs s'applique aux secteurs impairs et réciproquement. Dans les cristaux négatifs, la ligne des taches est la bissectrice des quadrants impairs 1 et 3, c'est-à-dire qu'elle se confond avec l'axe du mica : les deux lignes superposées figurent le signe — comme le veut la règle de Norremberg (*fig.* 3).

### IV. — *Détermination du signe des biaxes.*

Une lame biaxe perpendiculaire à la ligne moyenne présente dans le microscope polarisant des franges qui ressemblent à un système de lemniscates (*fig.* 4). Ces franges ont le maximum d'éclat lorsque la ligne des pôles PP′ est dans l'azimut 45 degrés : c'est la position que nous lui supposerons toujours. Les pôles P et P′ sont les points où les rayons lumineux, parallèles aux axes, viennent percer la lame : en ces points la différence de marche des rayons qui interfèrent est nulle. Autour de chaque pôle on aperçoit un premier anneau, sur lequel le retard des rayons qui interfèrent est $\lambda$, puis un deuxième, un troisième, un quatrième, etc., sur lesquels ce retard est suc-

cessivement $2\lambda$, $3\lambda$, $4\lambda$, etc. Dans les lames épaisses, on ne

Fig. 4.




voit que les deux systèmes d'anneaux : mais si la lame est plus mince, elle offre en outre la plupart du temps une courbe en $\infty$, qui entoure les anneaux, et, en dehors de cette frange centrale, des franges extérieures qui ressemblent à des ovales déprimées.

La ligne des pôles PP′ est toujours la ligne supplémentaire ou la bissectrice de l'angle obtus des axes ; c'est donc, d'après ce que nous avons vu, l'axe des $x$ dans les cristaux $+$ et l'axe des $z$ dans les cristaux $-$. Une ligne perpendiculaire à celle-ci est l'axe des $y$. Il en résulte que tout rayon normal à la lame s'y décompose en deux, l'un qui vibre suivant l'axe des $y$ et parcourt un chemin équivalent à $\beta\varepsilon$, et l'autre qui vibre suivant la ligne PP′ et parcourt un chemin équivalent à $\alpha\varepsilon$ ou à $\gamma\varepsilon$, suivant que le cristal est $+$ ou $-$. La différence des chemins parcourus sera donc pour les rayons centraux :

$$(\beta - \alpha)\varepsilon \text{ dans les cristaux } +,$$
$$(\gamma - \beta)\varepsilon \text{ dans les cristaux } -.$$

Quand cette différence est égale à un nombre entier et peu considérable de longueurs d'onde, il y a une frange centrale qui est alors la courbe en $\infty$. Dans la *fig.* 4, par exemple, cette frange est la cinquième : la différence de marche est égale à $5\lambda$ en tous ses points ; elle est moindre pour les anneaux 1, 2, 3, 4, et plus grande pour les franges

extérieures 6, 7, 8. Si, par un artifice quelconque, la différence de marche des rayons est progressivement diminuée, si elle est peu à peu réduite à $4\lambda$ pour les rayons centraux, on verra le quatrième anneau s'allonger de plus en plus, ses deux bords en regard finiront par se toucher pour former une nouvelle courbe en $\infty$ pendant que la courbe primitive se sera disloquée pour former la première frange extérieure. La différence continuant à diminuer, ce sera le troisième, puis le deuxième, puis le premier anneau qui se portera vers le centre pour remplacer la courbe en $\infty$, qui sera venue prendre la place de la deuxième, de la troisième ou de la quatrième frange extérieure, en même temps que de nouveaux anneaux se formeront autour de chaque pôle pour remplacer les anneaux disparus.

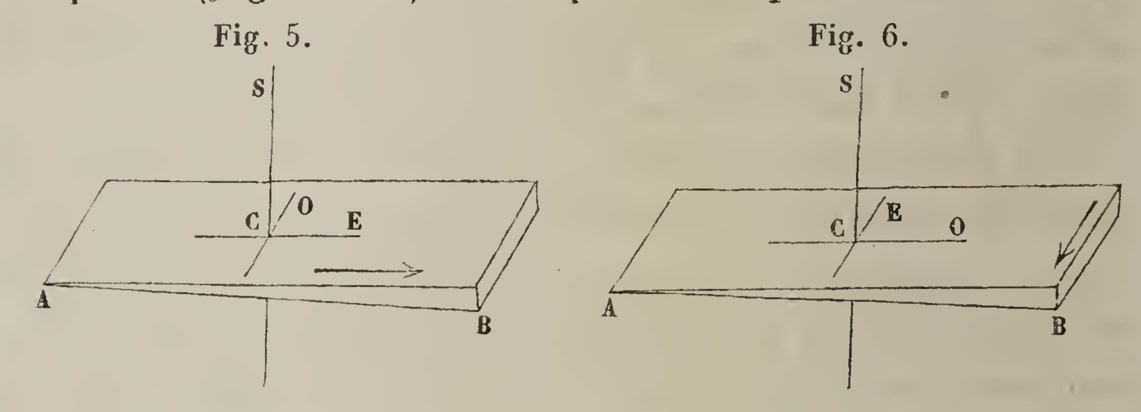
Un phénomène inverse se produirait si la différence de marche des rayons centraux augmentait au lieu de diminuer : ce seraient les franges extérieures qui se porteraient vers le centre, et se disloqueraient ensuite pour former les anneaux qui viendraient disparaître aux pôles. Mais ce phénomène est plus difficile à produire parce qu'il exige que le cristal ne soit pas trop épais. Il n'en est pas de même du premier, que tous les cristaux montrent facilement quelle que soit leur épaisseur. C'est donc sur ce premier phénomène, celui de l'épanouissement des anneaux, que nous porterons uniquement notre attention, et nous allons nous en servir pour déterminer le signe du cristal.

Pour produire l'épanouissement des anneaux il faut diminuer la différence de marche des rayons centraux, différence qui est $(\beta - \alpha)\,\varepsilon$ dans les cristaux + et $(\gamma - \beta)\,\varepsilon$ dans les cristaux —. On obtiendra ce résultat en augmentant le plus petit des deux retards ou des deux chemins parcourus par les rayons interférents, c'est-à-dire le retard $(\alpha\varepsilon)$ du rayon qui vibre suivant PP′, si le cristal est positif, et le retard $(\beta\varepsilon)$ du rayon qui vibre suivant C$y$, si le cristal est négatif. Pour augmenter ce retard il suffira d'y ajouter celui du rayon extraordinaire du quartz, ou du rayon qui vibre suivant la section principale. Il faudra donc superposer au

cristal un quartz dont on dirigera la section principale suivant PP′ si le biaxe est + et suivant $Cy$ s'il est —. On a en effet pour les chemins parcourus dans le cristal et dans le quartz

| | Cristal + | Cristal — |
|---|---|---|
| Vibration suivant $Cy$.... | $6\varepsilon + me$ | $6\varepsilon + \mu e$ |
| Vibration suivant PP′..... | $\alpha\varepsilon + \mu e$ | $\gamma\varepsilon + me$ |
| Différence..... | $(6 - \alpha)\varepsilon - (\mu - m)e$ | $(\gamma - 6)\varepsilon - (\mu - m)e$ |

Mais il faut non-seulement diminuer la différence de marche, il faut la diminuer progressivement. C'est le résultat qu'on obtient en employant des lames prismatiques de quartz (*fig.* 5 et 6) telles que celles qui forment le com-




pensateur de Babinet. On glissera ces lames dans l'appareil de polarisation par leur biseau, et on obtiendra l'épanouissement des anneaux si les lignes CO et PP′ sont croisées dans le cas des cristaux + et parallèles dans le cas des cristaux — : CO est la direction de la vibration ordinaire ou la trace de la section perpendiculaire du quartz.

Telle est la méthode proposée il y a longtemps par Biot pour reconnaître le signe des cristaux à deux axes. Elle est certainement aussi simple qu'ingénieuse, mais elle prête à l'ambiguïté. Les lames prismatiques de quartz peuvent être taillées de plusieurs façons sans que l'opérateur en soit averti ; les unes, et c'est le cas le plus fréquent, ont leur axe parallèle à la longueur (*fig.* 5), tandis que dans les autres cet axe est dirigé suivant le petit côté (*fig.* 6). Il est bien évident que ces deux lames produiront des effets inverses, et comme rien n'indique la direction de l'axe, l'effet produit ne donne pas une indication certaine sur le signe du biaxe dont les anneaux se sont épanouis ; on fait dispa-

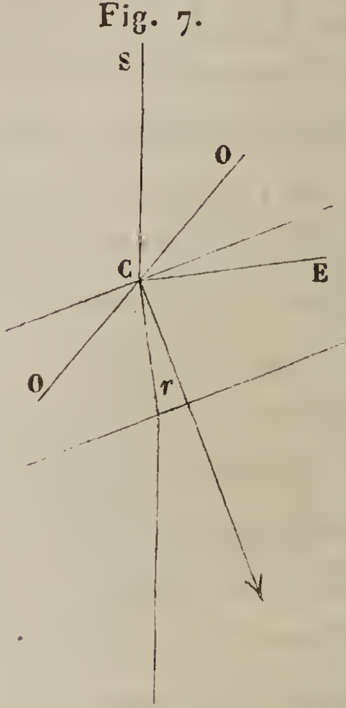
raître cette incertitude en opérant avec la même lame sur un cristal dont le signe soit connu, mais c'est là une complication qu'il serait bon d'éviter. Ces lames ont un autre inconvénient : pour être sensibles elles doivent être taillées sous un angle très-aigu, et alors elles ne peuvent avoir une grande épaisseur à leur base en B, et il est difficile qu'elles en aient une très-petite à leur sommet en A; on ne peut donc pas faire croître l'épaisseur du quartz depuis zéro jusqu'à une limite un peu élevée.

Tous ces inconvénients disparaissent par la modification que Norremberg a apportée au procédé de Biot. Cet ingénieux expérimentateur ne se servait plus de lames prismatiques : il employait un simple quartz perpendiculaire à l'axe, et par conséquent le cristal le plus commun dans toutes les collections d'optique. Il le plaçait dans son microscope, entre l'oculaire et l'analyseur, dans un espace laissé libre exprès pour cette expérience et pour plusieurs autres, et que les constructeurs français ont souvent le tort de supprimer. Il tournait ensuite ce quartz autour d'une ligne horizontale, tantôt parallèle et tantôt perpendiculaire à l'axe polaire PP′ des lemniscates du biaxe. Il y a toujours une de ces rotations qui produit l'épanouissement des anneaux. Si pour obtenir cet effet l'axe de rotation et la ligne des pôles sont croisés ou figurent par leur position relative le signe +, le cristal est positif ; si au contraire ces deux lignes sont parallèles, de sorte qu'en les projetant sur un plan horizontal elles se superposent et figurent le signe —, le biaxe est négatif.

Voilà cette fois une règle sans ambiguïté ; de plus elle est très-simple, très-facile à retenir et très-facile à démontrer. Remarquons en effet que si un rayon tombe normalement sur un quartz perpendiculaire, et si l'on fait tourner ce quartz autour d'une ligne quelconque CO tracée dans son plan (*fig.* 7), le rayon se décomposera en deux autres, l'un ordinaire vibrant suivant CO, et l'autre extraordinaire vibrant suivant CE dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La ligne autour de laquelle on fait tourner le

quartz représente ainsi toujours la direction de la vibration ordinaire, comme la ligne CO des lames prismatiques

Fig. 7.




(*fig.* 5 et 6). Il faut donc, d'après ce que nous avons dit de ces lames, que l'axe de rotation CO soit perpendiculaire ou parallèle à l'axe polaire PP′ suivant que le biaxe est + ou —, pour que la différence des chemins parcourus dans ce cristal soit diminuée dans tous les cas.

De plus, la différence des chemins parcourus dans le quartz augmente à volonté et par degrés insensibles. Quand la lumière fait dans la lame un angle $r$ avec la normale, qui est ici l'axe du cristal, la traversée est égale à $\frac{e}{\cos r}$ pour les deux rayons : l'extraordinaire ayant pour indice $\mu$, la différence de marche ou le retard communiqué par le quartz au rayon extraordinaire est

$$\delta = (\mu - m)\frac{e}{\cos r} = (m' - m)\, e \sin r \operatorname{tang} r.$$

Ce retard augmente donc avec l'inclainaison de la lame, exactement comme dans les lames prismatiques il augmente avec l'épaisseur. Mais il est visible qu'ici le retard croît aussi lentement qu'on le veut depuis zéro jusqu'à une valeur assez grande, de sorte qu'avec un simple quartz perpendiculaire on peut remplacer toutes les lames prismatiques les plus variées, ce qui est un nouvel avantage de la méthode de Norremberg.

---

# RECHERCHES SUR LA DENSITÉ DE L'OZONE;

PAR M. J.-L. SORET.

## SECONDE PARTIE (1).

Dans la première Partie de ces Recherches, j'ai déterminé la densité de l'ozone d'après une méthode fondée sur l'absorption de ce gaz par les essences de térébenthine et de cannelle. J'ai trouvé ainsi que *la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène.*

Toutefois ce chiffre pouvait laisser quelque doute, parce qu'il est déduit de variations de volume assez petites, mesurées sur l'eau, et qu'en outre la réaction qui se passe au contact de l'ozone et des essences n'est pas bien connue. Il m'a donc paru nécessaire de contrôler cette détermination par une méthode complétement différente, comme on va le voir.

La vitesse de *diffusion* des gaz dépend de leur densité. Les travaux de M. Graham (2) et de M. Bunsen (3) ont fait connaître les lois de ce phénomène étudié dans diverses conditions. Si donc on arrive à comparer la diffusion de l'ozone avec celles d'autres gaz de densité connue, on pourra déduire la densité de l'ozone de cette comparaison.

J'ai commencé par appliquer à de l'oxygène chargé d'ozone le procédé auquel M. Graham a donné le nom d'*atmolyse* dans son *Mémoire sur le mouvement moléculaire des gaz* (4). Ce procédé consiste, comme on sait, à faire passer

(1) Pour l'extrait de la première Partie, voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII, p. 113 (janvier 1866).

(2) *Voyez* divers volumes des *Philosophical Transactions* et du *Philosophical Magazine*.

(3) *Gazometrische Methoden*, p. 209.

(4) *Philosophical Magazine*, décembre 1863. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 154.

un mélange de deux gaz d'inégales densités au travers d'un tube poreux étroit, tel qu'un long tuyau de pipe hollandaise, placé dans l'axe d'un large tube de verre, en faisant le vide dans l'espace annulaire compris entre le tube de verre et le tuyau de pipe. Dans ces conditions, celui des deux gaz qui a la moindre densité, se diffuse au travers des parois du tube poreux plus rapidement que le gaz de plus grande densité, et la proportion du gaz le plus dense se trouve augmentée dans le mélange des deux gaz par son passage au travers du tube atmolyseur.

J'avais espéré parvenir par ce procédé à concentrer l'ozone, et à obtenir quelque indication sur sa densité d'après la rapidité de cette concentration comparée à celle d'autres gaz. Malheureusement le simple passage de l'ozone au travers d'un tube poreux en détruit une proportion considérable, effet qui compense celui de l'atmolyse.

Dans l'appareil que j'ai employé, en faisant passer l'oxygène chargé d'ozone dans le tube atmolyseur, d'abord sans faire le vide, puis en faisant le vide autour du tube poreux, en disposant l'expérience de manière que dans les deux cas le gaz restât pendant le même temps en contact avec le tube poreux, on obtient un gaz plus riche en ozone dans le second cas que dans le premier. C'est là une confirmation du fait déjà connu que la densité de l'ozone est plus grande que celle de l'oxygène. Mais la richesse du gaz en ozone n'est pas plus grande que celle du gaz recueilli directement sans qu'il ait passé par le tube atmolyseur.

Ce résultat m'a fait renoncer à l'emploi de diaphragmes poreux et m'a porté à étudier plutôt la diffusion libre de l'ozone en la comparant à celle d'autres gaz de densité connue.

Les recherches de M. Graham (1) conduisent à admettre

(1) *Philosophical Magazine*, décembre 1863. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 154.

que, lorsque la diffusion s'opère par une ouverture libre sans interposition d'un diaphragme poreux, la vitesse de diffusion est exactement en raison inverse de la racine carrée de la densité des gaz sur lesquels on opère.

Supposons que l'on ait deux vases superposés, de capacité égale, séparés par une paroi percée d'un simple trou qu'on puisse ouvrir ou fermer à volonté; supposons qu'à l'origine le vase supérieur soit rempli d'oxygène pur et que le vase inférieur contienne un mélange d'oxygène et d'un autre gaz plus dense, que nous appellerons A. Il est clair que si la communication est établie entre les deux vases, le gaz A se diffusera au travers de l'ouverture, et qu'au bout d'un certain temps il s'en sera introduit dans le vase supérieur une quantité que l'on pourra mesurer. On peut prévoir (et l'on verra que cette prévision a été confirmée par l'expérience) que le rapport de la quantité $v$ du gaz A qui aura pénétré dans le vase supérieur, à la quantiré V du gaz A, mélangée à l'origine avec l'oxygène dans le vase inférieur, sera toujours le même quel que soit V, pourvu que la durée $t$ de la diffusion reste la même et que l'appareil n'ait pas été modifié (1).

---

(1) En effet, soit V la quantité du gaz A introduite avec l'oxygène dans le vase inférieur; soit $v$ la quantité de ce gaz A qui est parvenue dans le vase supérieur au bout du temps $t$; soit $d$ la densité de ce gaz A; soit $a$ un coefficient constant, dont la valeur dépend de la forme de l'appareil, et particulièrement de la dimension de l'ouverture qui réunit les deux vases : on peut admettre que la quantité $\Delta v$ du gaz A qui passe du vase inférieur dans le vase supérieur dans un instant très-court $\Delta t$ est directement proportionnelle à $a$, inversement proportionnelle à $\sqrt{d}$, et directement proportionnelle à la différence des quantités du gaz A contenues dans le vase inférieur et dans le vase supérieur au commencement de cet instant. Or, à cet instant, la quantité du gaz A qui reste dans le vase inférieur sera $V - v$, et la différence de cette dernière quantité et de $v$ sera $V - 2v$. On aura donc

$$(1) \qquad \Delta v = \frac{a}{\sqrt{d}}(V - 2v)\,\Delta t.$$

Au commencement de l'expérience, $v = 0$; par conséquent, la quantité

Maintenant, après avoir déterminé par l'expérience la valeur de ce rapport pour le gaz A, opérons sur un autre gaz que nous appellerons B. Soit $v'$ la quantité du gaz B qui a pénétré dans le vase supérieur au bout du même temps $t$, et V la quantité initiale du gaz mélangé à l'oxygène dans le vase inférieur : le rapport $\frac{v'}{V}$ sera aussi constant quel que soit V; il sera plus grand que le rapport $\frac{v}{V}$ si la densité $d'$ du gaz B est plus faible que la densité $d$ du gaz A, et *vice versâ*.

---

du gaz A qui passe dans le premier instant $\Delta t$, et que nous désignerons par $v_1$, sera

$$(2) \qquad v_1 = \frac{a}{\sqrt{d}} V \Delta t.$$

A la fin du second instant, la quantité du gaz A qui aura pénétré dans le vase supérieur, et que nous désignerons par $v_2$, sera, comme il est facile de le voir,

$$v_2 = v_1 + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right).$$

Au bout du troisième instant, la quantité $v_3$ du gaz A contenue dans le vase supérieur sera

$$v_3 = v_1 + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right) + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right)^2;$$

et au bout du $n^{ième}$ instant,

$$(3) \qquad v_n = v_1 + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right) + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right)^2 + \ldots + v_1\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right)^{n-1}.$$

En faisant la somme des termes de cette progression géométrique, on aura

$$v_n = \frac{v_1\left[\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right)^n - 1\right]}{\left(1 - \frac{2v_1}{V}\right) - 1} = \frac{V}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{2v_1}{V}\right)^n\right].$$

Remplaçons $v_1$ par sa valeur donnée dans la formule (2), on aura

$$(4) \qquad v_n = \frac{V}{2}\left[1 - \left(1 - \frac{2a}{\sqrt{d}}\Delta t\right)^n\right].$$

Cette quantité $v_n$ du gaz A qui a pénétré dans le vase supérieur au bout d'un certain temps $t = n\Delta t$, est donc proportionnelle à V; donc $\frac{v}{V}$ est bien constant, quelle que soit la valeur de V, et ne dépend que de la durée de l'expérience, du coefficient $a$ et de la densité du gaz A.

Si l'expérience durait un temps très-court, le rapport de ces rapports, soit $\frac{\left(\frac{v}{V}\right)}{\left(\frac{v'}{V}\right)}$, serait exactement inverse du rapport des racines carrées des densités des gaz A et B (1).

En pratique, il faut laisser la diffusion s'opérer pendant un temps notable, afin que la quantité du gaz diffusé soit assez considérable pour être susceptible d'une mesure précise. Mais si ce temps n'est pas trop long, le rapport $\frac{\left(\frac{v}{V}\right)}{\left(\frac{v'}{V}\right)}$ trouvé ne s'écartera pas beaucoup du rapport $\frac{\sqrt{d'}}{\sqrt{d}}$; il sera seulement un peu plus voisin de l'unité (2).

Je ne pense pas que, dans le cas qui nous occupe, tout au moins, il y ait de l'intérêt à aller plus loin et à chercher à déduire de la loi de Graham une formule permettant de calculer la densité d'un gaz tel que l'ozone, d'après sa diffusion comparée avec celle d'un autre gaz de densité plus

---

(1) En effet, en conservant les mêmes désignations que précédemment, on aurait d'après l'équation (2)

$$v = v_1 = \frac{a}{\sqrt{d}} V \Delta t,$$

et de même

$$v' = v'_1 = \frac{a}{\sqrt{d'}} V \Delta t,$$

car le coefficient $a$ n'a pas changé puisqu'on emploie le même appareil. De là

$$\frac{\left(\frac{v'}{V}\right)}{\left(\frac{v}{V}\right)} = \frac{\frac{a}{\sqrt{d}} \Delta t}{\frac{a}{\sqrt{d}} \Delta t} = \frac{\sqrt{d'}}{\sqrt{d}}.$$

(2) La formule (3) de la note de la page 260 nous donne en effet :

$$v_n = v_1 + v_1 \left(1 - \frac{2 v_1}{V}\right) + \left(1 - \frac{2 v_1}{V}\right)^2 + \ldots + v_1 \left(1 - \frac{2 v_1}{V}\right)^{n-1}.$$

Or, pour des valeurs croissantes de $n$, c'est-à-dire pour des temps de plus

forte, par exemple, tel que le chlore. On sait que la proportion d'ozone dont on peut charger l'oxygène est toujours faible. On doit donc opérer sur de petites quantités absolues, et les expériences sont trop délicates pour que les erreurs d'observation et la difficulté de construire un appareil réalisant absolument les conditions théoriques que nous avons énumérées, n'ébranlent pas la confiance que l'on pourrait accorder à ce calcul, qui du reste tiendrait difficilement compte de toutes les circonstances du phénomène (1). On obtiendra un résultat d'une valeur bien plus

---

en plus longs, la somme des termes de cette progression géométrique décroissante s'approchera de plus en plus de la valeur

$$\frac{v_1}{1-\left(1-\frac{2v_1}{V}\right)}=\frac{V}{2}.$$

On trouverait de même que $v'$ tend vers la même valeur $\frac{V}{2}$ ; par conséquent, le rapport $\frac{\left(\frac{v}{V}\right)}{\left(\frac{v'}{V}\right)}$ s'approche de plus en plus de l'unité à mesure que le temps croît.

(1) Le calcul pourrait se faire de la manière suivante. Nous avons vu dans la note de la page 259, formule (1), que, dans un instant très-court, la quantité $\Delta v$ de gaz qui passe du vase inférieur au vase supérieur est exprimée par $\frac{a}{\sqrt{d}}(V-2v)\,\Delta t$; en faisant $\Delta t$ infiniment petit, cette expression deviendra

$$dv=\frac{a}{\sqrt{d}}(V-2v)\,dt;$$

d'où

$$\frac{dv}{V-2v}=\frac{a}{\sqrt{d}}\,dt.$$

En prenant les intégrales définies de o à $v$ et de o à $t$, on aura

$$\int_0^v \frac{dv}{V-2v}=\int_0^t \frac{a}{\sqrt{d}}\,dt,$$

et en effectuant le calcul

(5) $$\frac{1}{2}\,l\,V-\frac{1}{2}\,l\,(V-2v)=\frac{a}{\sqrt{d}}\,t.$$

En déterminant par l'expérience la valeur de $v$ au bout d'un temps $t$,

grande en répétant l'expérience avec un troisième gaz de densité connue et plus faible que celle que l'on veut déterminer, et cette méthode de tâtonnement sera suffisante pour le but que l'on se propose. Il ne s'agit pas, en effet, de déterminer la densité de l'ozone avec une exactitude absolue : la question consiste à savoir si elle est une fois et demie, deux fois ou trois fois celle de l'oxygène.

---

pour un gaz de densité connue, dont on aurait introduit une quantité V à l'origine, on pourrait, au moyen de l'équation ci-dessus, trouver la valeur du coefficient $a$. Cela fait, en répétant l'expérience sur le gaz dont on cherche la densité, on parviendrait à cette détermination en remplaçant $a$ par sa valeur dans l'équation (5) et en y introduisant les valeurs de $v$ et de V déduites de cette nouvelle expérience.

Mais, sans parler des erreurs d'observation, on peut faire les remarques suivantes :

1° Au commencement de l'expérience, le gaz mélangé à l'oxygène est uniformément réparti dans tout le vase inférieur; le vase supérieur ne contient que de l'oxygène; le contenu de chaque vase est donc homogène. Mais cette homogénéité ne peut pas persister pendant l'expérience. Evidemment, quand la diffusion s'effectue, les couches supérieures du vase inférieur qui sont près de l'ouverture contiennent une moindre proportion du gaz sur lequel on opère que les couches inférieures; de même les couches inférieures du vase supérieur en contiennent une plus forte proportion que les couches supérieures. Je ne pense pas que ce fait infirme les conclusions des notes précédentes; mais il est difficile de dire quelle influence il peut avoir sur la valeur du coefficient $a$, et si ce coefficient, sauf dans le premier instant, est bien le même quel que soit le gaz que l'on étudie.

2° En même temps que le gaz sur lequel on opère se diffuse, il y a aussi une diffusion de l'oxygène, qui est en plus grande quantité dans le vase supérieur que dans le vase inférieur. Si la diffusion de l'oxygène était égale à celle du gaz, elle ne modifierait en rien la marche du phénomène; mais ce n'est pas le cas, parce que l'oxygène est le moins dense des deux gaz. Il doit donc se faire un peu le vide dans le vase supérieur, et se produire une aspiration du gaz contenu dans le vase inférieur, dont une petite quantité entre ainsi par *effusion* dans le vase supérieur.

Il serait très-difficile de trouver, par le calcul, l'effet produit, à cause de la non-homogénéité que nous avons signalée ci-dessus. L'expérience, comme on le verra plus bas, montre que cette influence n'altère pas sensiblement la constance du rapport $\frac{v}{V}$ ; mais elle doit varier avec le gaz sur lequel on opère.

Je pense donc que l'on aurait tort de se servir de l'équation (5) pour le calcul de la densité.

Le dosage du chlore pouvant se faire avec beaucoup de précision, identiquement par la même méthode que le dosage de l'ozone, j'ai choisi d'abord le premier de ces gaz comme terme de comparaison.

La construction d'un appareil permettant de réaliser les expériences que nous venons d'indiquer, présente quelques difficultés. On ne peut manier l'ozone et le chlore ni sur le mercure ni sur l'eau : il faut employer l'acide sulfurique concentré, qui n'exerce pas d'action sensible sur ces gaz. D'autre part, les substances organiques et les métaux sont attaqués par l'ozone et le chlore : toutes les parties des vases qui sont mises en contact avec les gaz doivent donc être formées de verre.

L'appareil dont je me suis servi (1) est représenté dans la *Pl. II*.

Les différentes pièces qui le composent s'adaptent à un fort support en fer SS (*fig.* 1) reposant sur un pied en fonte.

Les deux vases, pareils l'un à l'autre, entre lesquels la diffusion doit s'opérer sont représentés en V et V'. La *fig.* 2 reproduit, plus en grand, l'un de ces vases V séparé du reste de l'appareil (les parties figurées en lignes pointées se rapportant à la disposition destinée à l'analyse du gaz, dont il sera question plus bas). Chaque vase est formé d'un cylindre en verre de 40 millimètres de diamètre environ. Ces deux cylindres ont été coupés sur un même tube, et leurs ouvertures soigneusement rodées perpendiculairement à l'axe du cylindre, de manière que leur capacité fût sensiblement égale (2) (250 centimètres cubes environ). L'un de ces tubes est supporté par le bras B, l'autre par le bras B'; ces deux bras de laiton,

---

(1) Il a été construit avec beaucoup de précision dans les ateliers de la Société genevoise pour la construction d'instruments de physique.

(2) Le tube dans lequel ces cylindres ont été pris étant un peu conique, leur longueur n'est pas la même.

mobiles sur l'arbre du support auquel ils se fixent par les vis de pression $p$ et $p'$, portent chacun un anneau à charnière, dans lequel s'engage l'un des tubes, V ou V'; trois vis de pression $q$, $q$ et $q'$ $q'$ fixent ces vases dans une position convenable. Les anneaux pouvant s'ouvrir à volonté, il est facile de placer ou d'enlever les vases V et V'.

Les deux tubes V et V' sont fermés par des obturateurs formés de plaques de verre parfaitement planes, $o$, $o'$, $o''$, $o'''$, percées de trous divers, comme nous le verrons plus bas. Chaque obturateur est maintenu dans sa position au moyen d'une pièce spéciale destinée à l'appliquer contre l'ouverture du tube, sans empêcher un mouvement de glissement latéral. Ces quatre pièces, presque semblables, sont représentées en $m$, $m'$, $m''$ et $m'''$, dans la *fig.* 1; deux d'entre elles se retrouvent plus en grand dans la *fig.* 2; enfin, la *fig.* 3 donne le plan de l'une d'elles. Elles se composent d'une douille en laiton s'adaptant au tube de verre à l'aide d'une vis $r$. Cette douille porte quatre bras ou fourchettes $f$, $f$, dont chacune porte deux trous par lesquels passe à frottement doux une tige verticale $tb$, $tb$ terminée par un bouton $b$, du côté de l'ouverture du tube de diffusion. Du côté opposé, les têtes de ces quatre tiges sont réunies par un cadre en laiton mobile avec elles. De petits ressorts à boudin tendent à les ramener du côté opposé à l'ouverture du tube. Pour placer l'obturateur, on appuie sur le cadre de manière à faire céder les ressorts et à faire avancer les tiges du côté de l'ouverture du tube; puis on glisse l'obturateur dont la largeur est égale à l'écartement des tiges prises deux à deux, de manière que les boutons l'appliquent contre l'ouverture du tube, quand, en cessant d'appuyer sur le cadre, les tiges sont ramenées en arrière par les ressorts qui les commandent. On comprendra le jeu de ces pièces par l'inspection de la *fig.* 2, dans laquelle on voit l'obturateur supérieur $o'$ dans le sens de sa longueur, et l'obturateur inférieur $o$ dans le sens de sa largeur.

Les tiges et les boutons correspondant à l'obturateur inférieur de chaque vase sont en platine, parce que, comme on le verra plus bas, ils doivent être mis en contact avec de l'acide sulfurique. Les tiges des obturateurs supérieurs sont en laiton.

L'obturateur inférieur *o* du vase inférieur V est représenté en plan dans la *fig.* 4; il est formé d'une plaque rectangulaire de verre de $3^{mm}$,5 d'épaisseur, de 140 millimètres de longueur et de 57 de largeur. Dans cette plaque, près de l'une de ses extrémités, est percé un trou circulaire *a*, *a*, du même diamètre que le tube V. Lorsqu'en faisant glisser l'obturateur, on amène sa partie pleine devant l'ouverture du tube, celui-ci est fermé; si on amène le trou circulaire en coïncidence avec l'ouverture, le tube est complétement ouvert.

L'obturateur supérieur $o'$ du vase inférieur V est représenté dans la *fig.* 5; il est formé d'une plaque de verre de 7 millimètres d'épaisseur, de 140 de longueur et de 57 de largeur. Il est percé de deux trous : l'un d'eux *c* est conique et a 9 millimètres de diamètre dans sa plus grande largeur, et 8 dans sa partie la plus étroite. Nous indiquerons plus loin l'usage auquel il est destiné. L'autre trou *d* est cylindrique et a $10^{mm}$,5 de diamètre. On peut, en faisant glisser l'obturateur entre les quatre tiges qui le maintiennent, ou fermer complétement l'ouverture, ou amener le trou *d* de manière qu'il coïncide avec l'axe du vase V, ou amener le trou conique *c* de manière qu'il communique avec l'intérieur du vase.

L'obturateur inférieur $o''$ du vase supérieur $V'$ est représenté dans la *fig.* 6; il a $3^{mm}$,5 d'épaisseur, 111 millimètres de longueur et 57 de largeur. Il est percé d'un seul trou *e* de $5^{mm}$,5 de diamètre. Suivant la position de cet obturateur, on peut fermer complétement l'ouverture, ou amener le trou *e* dans l'axe du tube $V'$.

Enfin, l'obturateur supérieur $o'''$ du vase supérieur est

représenté dans la *fig.* 7 ; il a 7 millimètres d'épaisseur, 107 de longueur et 57 de largeur. Il est percé d'un seul trou conique $c'$ tout semblable au trou $c$ de l'obturateur $o'$. On peut à volonté placer l'obturateur de manière à fermer l'ouverture, ou à établir le trou en communication avec l'intérieur du tube V'.

Ces quatre obturateurs sont formés de plaques de verre parfaitement planes, et quand on les lubrifie avec une goutte d'acide sulfurique, qui facilite leur glissement, ils ferment hermétiquement les vases à diffusion, sans permettre aucune fuite de gaz, tant que la pression de l'intérieur à l'extérieur ne dépasse pas certaines limites qui ne sont jamais atteintes dans les expériences. On s'en est assuré par plusieurs essais directs.

Comme nous venons de le dire, les obturateurs supérieurs des deux vases sont formés de plaques de verre épaisses, percées chacune d'un trou conique. Dans ces trous on peut engager l'extrémité, conique également et soigneusement rodée, de tubes de verre, qui servent à faire sortir les gaz, particulièrement pour l'analyse. Ces tubes de verre, dont l'un $\alpha$, $\alpha$, $\alpha$ est représenté en lignes ponctuées dans la *fig.* 2, se placent seulement quand on en a besoin. Une goutte d'acide sulfurique humectant leur extrémité conique rend le joint hermétique. L'épaisseur de l'obturateur est assez grande pour que le tube tienne en place sans qu'il dépasse du côté du vase, en sorte qu'il ne gêne pas le mouvement de glissement de l'obturateur.

Un troisième cylindre de verre C (*fig.* 1), d'un décimètre de longueur, coupé dans le même tube dont on a déjà pris les vases V et V', est placé au-dessous d'eux. Il est engagé dans l'anneau qui termine le bras de fonte D, fixé lui-même à l'arbre du support par la vis de pression $l$. Six autres vis de pression $s$, $s$, $s$, trois supérieures et trois inférieures, servent à fixer le tube dans l'anneau en le maintenant dans une position verticale. L'ouverture supérieure

de ce tube est rodée avec soin, de manière à pouvoir être exactement fermée par l'obturateur *o* du vase V. L'ouverture inférieure plonge dans une cuve à acide sulfurique, formée d'une grande éprouvette en verre EE présentant un large évasement à sa partie supérieure (1).

Après avoir décrit les diverses pièces dont l'appareil est composé, nous avons à indiquer la marche suivie dans les expériences.

On dispose en premier lieu le support de manière qu'il soit bien vertical, les vases V et V′ n'étant pas en place. On ajuste le cylindre C de manière que le plan de son ouverture supérieure soit parfaitement horizontal.

Après qu'on y est parvenu, la première chose à faire, c'est de remplir d'oxygène le vase supérieur V′. Pour cela, on le fixe au bras B immédiatement au-dessus du cylindre C, à la place où le vase V se trouve dans la *fig.* 1; on place l'obturateur inférieur *o″* de manière que le trou *e* établisse la communication entre le vase V′ et le cylindre C; l'obturateur supérieur est aussi placé dans une position telle, que le trou *c′* établisse la communication de l'intérieur du vase avec l'extérieur. On fait alors passer un courant d'oxygène amené dans le cylindre C par un tube abducteur, sous l'acide sulfurique de l'éprouvette E. Cet oxygène, préparé par le chlorate de potasse et le peroxyde de manganèse, est fourni par un gazomètre, et avant d'arriver à l'appareil, il passe par un flacon laveur contenant une dissolution de potasse caustique, puis par un tube en U rempli de ponce imbibée de potasse; enfin, il se dessèche dans un long tube à acide sulfurique concentré. Quand le dégagement s'est produit pendant un temps suffisant pour

(1) La forme de cette éprouvette et celle du bras de fonte D ne sont pas justifiées dans la disposition de l'appareil que je viens de décrire. Je les avais adoptées dans une précédente disposition et pour des expériences faites d'après une méthode différente que je ne relate pas, parce qu'elle ne m'a pas donné de résultats suffisamment précis.

que tout l'air soit chassé du vase V', on ferme rapidement, d'abord l'obturateur inférieur, puis l'obturateur supérieur, et le vase se trouve rempli d'oxygène pur à la pression de l'atmosphère. Pendant le dégagement d'oxygène, on a eu soin d'amener la salle à la température T (16°,3 C.), à laquelle toutes les expériences doivent être faites.

On enlève ensuite le vase V' du bras B; on l'adapte au bras B' que l'on a fixé au haut du support, et l'on passe à l'introduction dans le vase V, du mélange d'oxygène et du gaz sur lequel on veut opérer.

Pour cela, on adapte ce vase au bras B de manière qu'il s'ajuste bien sur le cylindre C. Le trou de l'obturateur inférieur *o* doit être en coïncidence avec l'ouverture du vase et établir ainsi la communication complète entre celui-ci et le cylindre C. L'obturateur supérieur est placé dans une position telle que le trou conique *c* communique avec l'intérieur du vase.

Il s'agit d'abord de remplir ce vase V et le cylindre C d'acide sulfurique, Dans ce but, on place un bout de tube droit dont l'extrémité conique s'ajuste exactement dans le trou *c*, tandis que son autre extrémité est munie d'un robinet en laiton. On met ce robinet en communication avec une pompe aspirante par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, et en faisant doucement fonctionner la pompe, on aspire l'air contenu dans l'appareil : l'acide sulfurique monte de l'éprouvette E dans le cylindre C et le vase V, et quand, après les avoir complétement remplis, il arrive dans le tube ajusté dans le trou conique de l'obturateur, on ferme le robinet de ce tube.

Le vase V étant ainsi rempli d'acide sulfurique, il faut y introduire le mélange de gaz et d'oxygène.

Si c'est sur le chlore que l'on veut opérer, on l'introduit avant l'oxygène, au moyen d'une très-petite cloche formée d'un bout de tube de verre fermé à une de ses extrémités et auquel on a soudé un manche en verre. On remplit cette

petite cloche avec du chlore fourni par une sorte de petit gazomètre qu'il serait inutile de décrire. Puis on fait passer le gaz qu'elle contient en la renversant sous l'acide sulfurique dans le vase V. Suivant la quantité de chlore que l'on veut faire passer dans ce vase, on répète plus ou moins de fois cette opération; en tout cas, on n'introduit qu'un petit nombre de centimètres cubes de chlore, car il convient que la proportion de ce gaz mélangée à l'oxygène soit du même ordre que la proportion d'ozone qu'il est possible d'obtenir. Le chlore s'étant rassemblé à la partie supérieure, on achève de remplir le vase V et le cylindre C avec de l'oxygène fourni comme précédemment par le gazomètre. En même temps, on ramène la salle rigoureusement à la température T. On fait ensuite glisser l'obturateur supérieur $o'$, de manière à fermer le vase V par en haut; puis on le ferme par en bas, en faisant glisser l'obturateur inférieur $o$. Le vase est ainsi rempli du mélange à la pression atmosphérique et à la température T. On enlève alors le tube de verre ajusté dans le trou conique de l'obturateur supérieur.

S'il s'agit d'introduire de l'oxygène chargé d'ozone au lieu de chlore, après avoir rempli le cylindre C et le vase V d'acide sulfurique comme précédemment, on fait dégager sous le cylindre C de l'oxygène ozoné préparé par l'électrolyse ou par l'appareil de Siemens jusqu'à ce que l'appareil en soit complétement plein. Pour faire varier la proportion d'ozone, lorsqu'on le produit par l'électrolyse, on fait varier la température à laquelle s'effectue cette préparation : plus la température est basse, plus le mélange est riche en ozone. — On procède, du reste, exactement de la même manière.

Le vase V une fois rempli, on met en place le vase V' déjà plein d'oxygène, en le fixant au bras B'; on a soin de le disposer de façon que son obturateur inférieur soit en croix avec l'obturateur supérieur du vase V, afin que les

boutons des tiges qui les retiennent n'empêchent pas le contact parfait des deux plaques de verre ; une goutte d'acide sulfurique, introduite entre elles, facilite leur glissement et remplit tous les interstices.

Cela fait, l'appareil se trouve dans la disposition représentée dans la *fig.* 1, et tout est prêt pour l'expérience de diffusion.

Pour l'effectuer, on fait glisser l'obturateur supérieur $o'$ du vase V de manière à porter son trou cylindrique $d$ sur l'axe des vases de diffusion ; puis, à un instant donné que l'on note, on amène rapidement le trou $e$ de l'obturateur $o''$ en coïncidence avec celui de l'obturateur $o'$. La communication se trouve ainsi établie entre les deux vases (1). On laisse la diffusion s'effectuer, en maintenant la salle à la température T, pendant quarante-cinq minutes, durée qui a paru convenable avec l'appareil employé. Au bout de ce temps, en faisant glisser les deux obturateurs en contact, on interrompt la communication entre les deux vases, et on les ferme complétement.

Il ne reste plus maintenant qu'à faire l'analyse des gaz contenus dans les vases supérieur et inférieur. Cette opération étant identiquement la même pour chaque vase, il suffira de la décrire pour l'un d'eux.

On enlève du support S le vase avec le bras qui le soutient, et on le fixe au moyen d'un autre support sur une cuve à acide sulfurique formé d'une cuvette de photographe en porcelaine, en plaçant l'obturateur inférieur au-dessous du niveau de l'acide sulfurique qu'elle contient ; les tiges qui maintiennent cet obturateur étant en platine, elles ne sont pas attaquées. Le vase V dans cette position est re-

---

(1) On comprend qu'il était nécessaire de donner à l'un des obturateurs en contact une ouverture plus grande que celle de l'autre, car si elles avaient eu la même dimension, il eût été très-difficile d'amener entre elles une coïncidence parfaite, et par conséquent d'obtenir une ouverture constante.

présenté dans la *fig.* 2; la cuvette à acide sulfurique MM étant figurée en lignes ponctuées. On adapte alors dans le trou conique *c* de l'obturateur supérieur le tube recourbé $\alpha\alpha\alpha$, dont l'extrémité inférieure plonge dans un vase à précipités NN contenant une dissolution d'iodure de potassium. On fait glisser l'obturateur supérieur de manière à amener le trou conique et l'orifice du tube $\alpha$, qui y est engagé en communication avec l'intérieur du vase V, comme on le voit dans la *fig.* 2. Comme l'obturateur inférieur est encore fermé, le gaz se trouve sous la pression de l'atmosphère, et il ne peut s'en échapper pendant ce mouvement. Une fois que le tube $\alpha$ et l'obturateur sont bien ajustés dans leur position (les points de contact étant lubrifiés avec de l'acide sulfurique), il n'y a pas à craindre de perte de gaz, même si la pression du gaz est un peu plus grande à l'intérieur qu'à l'extérieur. On peut donc ouvrir le vase par en bas : c'est ce que l'on fait en poussant avec une tige de verre sous l'acide sulfurique l'obturateur inférieur, que l'on enlève complétement. Puis, pour chasser le gaz dans le vase N au travers de la dissolution d'iodure de potassium qui doit absorber le chlore ou l'ozone (1), on fait passer pendant longtemps un courant d'air amené par un tube abducteur $\beta\beta$ sous le vase V. Cet air est fourni par un gazomètre où il a été dépouillé par de l'iodure de potassium des traces de chlore ou d'ozone qu'il pourrait contenir (2).

---

(1) On sait que la réaction de ces gaz sur l'iodure de potassium est très-prompte; toutefois, pour être certain d'obtenir une absorption complète, on ne laissait pas les bulles de gaz se dégager simplement à l'orifice du tube $\alpha$, mais on engageait cet orifice dans un bout de tube de verre de plus grand diamètre, ouvert à ses deux extrémités, noyé dans la dissolution d'iodure de potassium et placé presque horizontalement dans le vase N. Le gaz, en sortant du tube $\alpha$, était obligé, avant de se dégager, de passer bulle à bulle dans ce tube presque horizontal qui n'est pas représenté dans la figure.

(2) Les tiges de platine de l'obturateur inférieur étaient un peu trop courtes pour que l'on pût enfoncer le vase V dans l'acide sulfurique autant qu'il l'aurait fallu afin d'obtenir une pression suffisante pour faire sortir le

Quand les vases ont été suffisamment lavés par le courant d'air, il ne reste plus qu'à analyser les dissolutions d'iodure de potassium contenues dans les vases à précipités. C'est ce que l'on a fait par la méthode de Bunsen.

On trouve ainsi les poids d'iode mis en liberté dans l'iodure pour le vase supérieur et pour le vase inférieur, poids que nous désignerons par $u$ et $u'$. Il est évident que le rapport que nous avons représenté précédemment par $\frac{v}{V}$ sera égal à $\frac{u}{u+u'}$. S'il s'agit du chlore, dont la densité est connue, on pourra déduire des valeurs $u$ et $u'$ les poids ou les volumes des quantités de gaz sur lesquelles on a opéré. S'il s'agit de l'ozone, on saura seulement que ces poids ou volumes sont proportionnels à $u$ et $u'$.

Avant de donner les résultats des expériences, nous dirons quelques mots sur une cause d'erreur que présente cette manière d'opérer. Les trous dont les obturateurs $o'$ et $o''$ sont percés contiennent une petite quantité de gaz qui se perd lorsqu'on ferme les vases après la diffusion. Il en résulte que la quantité $u + u' = V$ trouvée par l'expérience est un peu trop faible, et que, par suite, le rapport de $\frac{v}{V}$ est un peu trop fort. Mais je ne pense pas que cette petite cause d'erreur soit de nature à altérer la constance du rapport $\frac{v}{V}$ pour des valeurs différentes de V : en effet, la quantité du chlore ou d'ozone contenue dans l'espace laissé

---

gaz par le tube $\alpha$. Pour y arriver, après avoir enlevé l'obturateur inférieur, on était obligé de dévisser la douille qui porte les quatre tiges à ressort, de relever un peu cette pièce, puis de soulever la cuvette à acide sulfurique, tandis qu'un aide glissait une planchette au-dessous. Cette opération, un peu délicate, nécessitée par un défaut de construction, est la seule qui présente une difficulté réelle dans le maniement de l'appareil ; toutefois, il ne m'est arrivé qu'une seule fois de manquer l'expérience en l'exécutant.

dans les trous des obturateurs doit elle-même être proportionnelle à V.

Les autres causes d'erreur, telles que l'impureté possible des gaz employés, les variations de température et de pression atmosphérique, doivent exercer une très-petite influence.

En opérant d'après cette méthode sur des mélanges d'oxygène et de petites proportions de chlore, on a obtenu les résultats contenus dans le tableau suivant. Les quantités $v$ et V sont données en volumes.

*Diffusion du chlore.*

| QUANTITÉ de chlore mélangée à l'oxygène dans le vase inférieur avant l'expérience. V | QUANTITÉ de chlore introduite par diffusion dans le vase supérieur en 45 minutes. $v$ | RAPPORT. $\frac{v}{V}$ | DIFFÉRENCE entre la valeur de $v$ trouvée directement et calculée d'après la moyenne des expériences. |
|---|---|---|---|
| cc | cc | | cc |
| 3,10 | 1,74 | 0,2387 | + 0,04 |
| 4,27 | 1,01 | 0,2365 | + 0,04 |
| 6,64 | 1,48 | 0,2230 | — 0,03 |
| 10,34 | 2,34 | 0,2263 | — 0,01 |
| 11,18 | 2,51 | 0,2245 | — 0,025 |
| 17,91 | 4,05 | 0,2261 | — 0,015 |
| 53,44 | 12,13 | Rapport moyen. 0,2270 | |

Les valeurs du rapport $\frac{v}{V}$ contenues dans la troisième colonne de ce tableau peuvent être considérées comme constantes si l'on remarque que les deux premiers nombres, dont l'écart avec la moyenne est le plus considérable, sont déduits d'expériences dans lesquelles on a opéré sur des quantités de chlore très-petites et où, par conséquent, la moindre erreur dans la détermination de $v$ ou de V entraîne

une variation considérable de leur rapport. C'est du reste ce que les chiffres de la quatrième colonne mettent en évidence : les différences entre les valeurs de $v$ trouvées directement et calculées d'après la moyenne des expériences sont extrêmement petites et rentrent dans la limite des erreurs d'observation. Je puis même dire qu'en commençant ces recherches, je ne m'attendais pas arriver à une concordance aussi grande.

On peut conclure de là que *la quantité de chlore diffusée dans un temps déterminé est proportionnelle à la quantité de chlore mélangée à l'oxygène dans le vase inférieur au commencement de l'expérience.*

Les résultats obtenus sur des mélanges d'oxygène et d'ozone préparés par l'électrolyse sont consignés dans le tableau suivant. Pour rendre les chiffres plus comparables, les valeurs de $v$ et de V sont données en volumes calculés en supposant que le volume de l'ozone soit le double du volume de la quantité d'oxygène absorbée par l'iodure de potassium, c'est-à-dire en admettant 1,658 pour la densité de l'ozone. Il est évident que la valeur du rapport $\frac{v}{V}$ n'est, en tout cas, pas modifiée par cette hypothèse.

*Diffusion de l'ozone preparé par l'électroyse.*

| V | $v$ | $\frac{v}{V}$ | DIFFÉRENCE. |
|---|---|---|---|
| cc 4,68 | cc 1,29 | 0,2756 | cc + 0,02 |
| 9,13 | 2,45 | 0,2683 | — 0,02 |
| 9,49 | 2,53 | 0,2660 | — 0,04 |
| 10,89 | 3,03 | 0,2782 | + 0,08 |
| 12,71 | 3,40 | 0,2675 | — 0,04 |
| 46,90 | 12,70 | Rapport moyen. 0,2708 | |

Ici, comme pour le chlore, on voit que les variations du rapport $\frac{v}{V}$ sont faibles et que les différences contenues dans la quatrième colonne sont très-petites : *la quantité d'ozone diffusée est donc proportionnelle à la masse d'ozone contenue au commencement de l'expérience dans le vase inférieur.*

Mais la diffusion de l'ozone est plus rapide que celle du chlore : il faut en conclure que *la densité de l'ozone est plus faible que celle du chlore.*

Pour chaque centimètre cube de chlore contenu à l'origine dans le vase inférieur, il en pénètre $0^{cc},227$ dans le vase supérieur en 45 minutes; tandis que dans le même temps, pour chaque centimètre cube d'ozone introduit dans le vase inférieur, il en pénètre $0^{cc},271$ dans le vase supérieur. Le rapport de ces deux quantités $\frac{0,227}{0,271} = 0,8382$, se rapproche beaucoup du rapport inverse de la racine carrée des densités, si l'on admet que la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène : on a, en effet,

$$\frac{\sqrt{1,658}}{\sqrt{2,44}} = 0,8243.$$

Le rapport trouvé se rapproche plus de l'unité que le rapport théorique, comme cela devait être (*voyez* p. 261).

Ainsi ces résultats s'accordent très-bien avec l'hypothèse, déjà vérifiée par les expériences rapportées dans la première Partie de ces recherches, que *la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène.*

J'ai cherché à contrôler ce résultat en étudiant la diffusion de l'acide carbonique. La densité de l'acide carbonique, 1,529, est un peu plus faible que celle admise pour l'ozone, mais elle s'en rapproche beaucoup. Par conséquent, la diffusion de ces deux gaz doit être peu différente, quoiqu'un peu plus rapide pour l'acide carbonique.

Les expériences ont été faites de la même manière que celles sur le chlore, avec les seules différences suivantes :

1° Après avoir rempli d'acide sulfurique le cylindre C et le vase V, on y fait arriver directement un peu d'acide carbonique à sa sortie de l'appareil où on le prépare : il n'est pas nécessaire de l'introduire avec la petite cloche en verre, comme on le faisait pour le chlore.

2° Pour faire l'analyse de l'acide carbonique contenu dans les vases après l'expérience, au lieu de diriger le gaz dans des vases à précipités contenant de l'iodure de potassium, on le fait passer bulle à bulle dans de longs tubes remplis d'eau de baryte. Le gaz était chassé par un courant d'air dépouillé d'acide carbonique par son passage au travers d'un tube contenant de la ponce imbibée de potasse caustique. On faisait ensuite l'analyse de l'eau de baryte en partie convertie en carbonate, avec une dissolution titrée d'acide oxalique. Dans la première expérience, on a employé du papier de curcuma pour reconnaître le moment où l'on atteint la neutralité; dans la seconde expérience, on s'est servi de teinture de tournesol.

Je suis disposé à croire que ces analyses m'ont donné une proportion d'acide carbonique un peu trop forte, soit que les réactifs colorés et particulièrement le tournesol ne soient pas aussi sensibles que l'amidon employé dans l'analyse du chlore et de l'ozone, soit que, pendant la manipulation, l'eau de baryte absorbe un peu d'acide carbonique contenu dans l'air ambiant. Il doit en résulter que la valeur trouvée pour le rapport $\frac{v}{V}$ est un peu trop grande (1).

---

(1) En effet, comme précédemment, $\frac{v}{V}=\frac{u}{u+u'}$; si au lieu de $u$ et $u'$ l'analyse donne des nombres trop forts $u+\varepsilon$ et $u'+\varepsilon$, le rapport trouvé sera $\frac{u+\varepsilon}{u+u'+2\varepsilon}$ et comme dans ces expériences on a toujours $\frac{u}{u+u'}<\frac{1}{2}$, on doit avoir $\frac{u+\varepsilon}{u+u'+2\varepsilon}>\frac{u}{u+u'}$.

Les résultats de deux expériences que l'on a faites sur des mélanges d'oxygène et d'acide carbonique sont donnés dans le tableau suivant :

*Diffusion de l'acide carbonique.*

| $V$ | $v$ | $\frac{v}{V}$ | DIFFÉRENCE. |
|---|---|---|---|
| cc<br>17,47<br>22,57 | cc<br>4,97<br>6,67 | 0,2845<br>0,2951 | cc<br>— 0,10<br>+ 0,10 |
| 40,04 | 11,64 | Rapport moyen.<br>0,2907 | |

On voit que la vitesse de diffusion de l'acide carbonique est très-voisine de celle de l'ozone, mais un peu plus grande. Ces expériences, quoiqu'un peu moins précises que les précédentes, permettent de conclure que *la densité de l'ozone est un peu plus grande que celle de l'acide carbonique*, ce qui confirme le résultat trouvé précédemment.

Dans mes premiers essais pour étudier l'appareil, j'avais opéré sur de l'oxygène ozoné préparé par l'appareil de Siemens, et j'avais obtenu pour le rapport $\frac{v}{V}$ une valeur un peu inférieure à celle que j'ai trouvée ensuite en opérant sur de l'ozone électrolytique. D'après cela, je me suis demandé s'il y a une différence réelle entre la vitesse de la diffusion des gaz préparés d'après les deux méthodes différentes. Malheureusement, je n'ai pu résoudre cette question d'une manière positive.

Lorsque j'ai pu m'occuper de ces nouvelles déterminations, que des causes indépendantes de ma volonté avaient retardées, la saison des chaleurs avait commencé : il n'était plus possible de maintenir le laboratoire à la température à laquelle toutes les expériences que nous avons rapportées

avaient été faites (16°,3 C.). Or, la vitesse de la diffusion augmente avec la température; les résultats ne sont donc pas rigoureusement comparables avec les précédents. De plus, on sait combien il est difficile de maintenir constante la température d'une salle pendant l'été. Enfin, quoique j'aie employé pour électriser l'oxygène un puissant appareil de Ruhmkorff que M. A. Perrot avait bien voulu mettre à ma disposition, je n'ai pas réussi à obtenir une aussi forte proportion d'ozone par l'appareil de Siemens que par l'électrolyse.

On voit donc qu'il y a eu quelques causes d'incertitude dans ces déterminations. Quoi qu'il en soit, les chiffres que j'ai obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous, qui est disposé comme les précédents, sauf que, dans une première colonne, on a indiqué la température à laquelle a eu lieu l'expérience et que, dans la dernière colonne, on a inscrit la différence entre les valeurs de $\nu$ trouvée directement et calculée, non pas d'après la moyenne des expériences contenues dans le tableau, mais d'après le rapport moyen 0,2708, déduit des expériences sur l'ozone électrolytique.

Les deux premières expériences ont été faites en dirigeant au travers de l'appareil de Siemens de l'oxygène préparé par le chlorate de potasse et le peroxyde de manganèse, purifié par la potasse et desséché par l'acide sulfurique. Dans les deux autres expériences, on a employé de l'oxygène préparé par la décomposition électrolytique de l'eau qui, avant de se rendre au gazomètre, passait dans un tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge, où il se dépouillait des traces d'hydrogène qu'il aurait pu contenir.

*Diffusion de l'ozone préparé par l'appareil de Siemens.*

| T | V | $v$ | $\frac{v}{V}$ | DIFFÉRENCE entre la valeur de $v$ trouvée directement et calculée au moyen du rapport 0,2708. |
|---|---|---|---|---|
| ° | cc | cc | | cc |
| 19,4 | 6,43 | 1,87 | 0,2905 | + 0,13 |
| 19,1 | 6,75 | 1,91 | 0,2833 | 0,085 |
| 20,5 | 6,03 | 1,72 | 0,2852 | 0,09 |
| 21,4 | 6,24 | 1,78 | 0,2859 | 0,09 |
| Tempér. moyenne. 20,1 | 25,45 | 7,28 | Rapport moyen. 0,2862 | |

On voit que le rapport $\frac{v}{V}$ a été constamment supérieur à 0,2708, valeur obtenue avec l'ozone électrolytique. Les chiffres de la cinquième division montrent cependant que les différences en valeur absolue sont très-petites. Je ne pense pas néanmoins que l'on puisse les attribuer uniquement à la différence de température.

En effet, pour s'en assurer, on a fait trois nouvelles expériences à des températures supérieures sur de l'ozone préparé par l'électrolyse, la proportion d'ozône dont l'oxygène était chargé étant à peu près la même que celle que l'on avait obtenue avec l'appareil de Siemens. Le tableau suivant, qui est disposé comme le précédent, indique les résultats que l'on a obtenus.

*Diffusion de l'ozone préparé par l'électrolyse.*

| T | V | $v$ | $\frac{v}{V}$ | DIFFÉRENCE calculée d'après le rapport 0,2708. |
|---|---|---|---|---|
| o | cc | cc | | cc |
| 22,1 | 5,69 | 1,57 | 0,2760 | 0,030 |
| 22,2 | 6,41 | 1,78 | 0,2782 | 0,047 |
| 22,4 | 6,58 | 1,87 | 0,2839 | 0,086 |
| Tempér. moyenne. 22,2 | 18,68 | 5,22 | Rapport moyen. 0,2796 | |

On voit que le rapport $\frac{v}{V}$ est bien un peu plus grand que 0,2708, mais il est plus petit que la valeur trouvée dans les expériences sur l'ozone préparé par l'appareil de Siemens.

Faut-il attribuer ces petites différences dans la vitesse de diffusion à la nature même du gaz, à quelque cause d'erreur restée inaperçue, ou aux inexactitudes de ces expériences faites, comme nous l'avons vu, dans des conditions moins favorables que les précédentes ? C'est ce que je ne permettrai pas de décider.

### *Résumé.*

En résumé, des expériences antérieures à celles qui font l'objet de ces recherches avaient prouvé que l'ozone est un état allotropique de l'oxygène plus dense que l'oxygène ordinaire.

Les expériences rapportées dans la première Partie de ce travail montrent que, lorsqu'on traite par l'essence de térébenthine ou l'essence de cannelle de l'oxygène chargé d'ozone, la diminution de volume est sensiblement le double de l'augmentation de volume que l'on obtient en traitant le même gaz par la chaleur, c'est-à-dire en détruisant l'ozone. La conclusion naturelle de ce fait, c'est que *la*

*densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène, soit* 1,658.

Les expériences rapportées dans la seconde Partie de ces recherches confirment complétement ce résultat : la vitesse de diffusion de l'ozone est notablement plus grande que celle du chlore, et très-voisine de celle de l'acide carbonique, mais un peu plus faible. Il faut en conclure que la densité de l'ozone est notablement inférieure à celle du chlore, voisine de celle de l'acide carbonique et un peu plus grande. Le chiffre 1,658, adopté pour la densité de l'ozone, s'accorde donc complétement avec l'ensemble des faits que nous avons rapportés.

## ÉTUDE SUR LES FONCTIONS DES FEUILLES;

Par M. BOUSSINGAULT.

---

Le carbone de l'organisme végétal dérive du gaz acide carbonique; du moins je ne connais pas une expérience de quelque valeur, ou un fait agricole suffisamment contrôlé, qui permette de lui assigner une autre origine. Cependant la question que je vais agiter d'abord est celle de savoir si le gaz acide carbonique pur est réductible, décomposable par les feuilles exposées à la lumière.

Dans les conditions normales, l'air atmosphérique ne contient pas au delà de 4 à 5 dix-millièmes d'acide carbonique, tandis que l'atmosphère confinée dans la terre en renferme quelques centièmes. Il s'ensuit que le gaz acide carbonique en contact, soit avec les feuilles, soit avec les racines, est toujours mêlé à une proportion considérable d'oxygène; les expériences de Théodore de Saussure tendent d'ailleurs à faire croire que le concours de ce dernier gaz est nécessaire pour que les végétaux décomposent l'acide carbonique. Ce savant observateur a reconnu que de jeunes

plantes prospérant dans de l'air atmosphérique, où il entre $\frac{1}{8}$ et mieux encore $\frac{1}{12}$ d'acide carbonique, meurent quand elles sont placées dans une atmosphère uniquement formée de ce gaz.

Ainsi, des recherches de Saussure il résulterait que les feuilles ne fonctionnent plus à la lumière dans l'acide carbonique pur; que la décomposition de ce gaz par les parties vertes des végétaux n'a lieu qu'en présence de l'oxygène, et que le mélange gazeux le plus favorable à la décomposition est celui qui consiste en 8 de gaz acide et 92 d'air atmosphérique. Les résultats énoncés par Saussure me semblent apporter plutôt une présomption qu'une preuve de l'inertie du gaz acide carbonique pur dans son contact avec les organes folaciés. En effet, l'expérience a porté sur une plante entière, par conséquent sur des racines consommant et sur des feuilles produisant de l'oxygène; or, si l'on admet pour un instant que les feuilles ont fonctionné normalement, il a pu arriver que l'oxygène qu'elles ont émis ne compensait pas l'absorption exercée par les racines, de sorte que le phénomène de la décomposition opérée par les feuilles a pu passer inaperçu; l'insuffisance de l'oxygène dans l'atmosphère confinée suffirait alors pour expliquer pourquoi la plante est morte peu de temps après avoir séjourné à la lumière dans le gaz acide carbonique pur.

Cette supposition est d'ailleurs assez peu fondée, je m'empresse de le reconnaître, mais elle justifie, ce me semble, la nécessité qu'il y a, dans l'étude des relations des végétaux avec l'atmosphère, de scinder les observations, en recherchant séparément comment se comportent les feuilles, comment se comportent les racines; en un mot, elle rappelle qu'il ne convient pas d'observer à la fois, dans un même milieu gazeux, les fonctions indépendantes et en quelque sorte antagonistes; sauf, plus tard, bien entendu, à étendre cette étude à la plante prise dans son ensemble. C'est le programme que je me suis tracé.

Pour décider si réellement les parties vertes ne décomposaient pas l'acide carbonique sans le concours de l'oxygène, je plaçai au soleil une feuille dans du gaz acide carbonique pur, et, dans la prévision d'une décomposition, on instituait une autre expérience comme terme de comparaison, consistant à mettre une feuille semblable à la première dans un mélange d'acide carbonique et d'air atmosphérique. La durée de l'exposition au soleil était la même de part et d'autre; par conséquent, chaque feuille était soumise à la même intensité de lumière et de chaleur. Voici les résultats :

Expérience du 11 juillet 1864.

I. *Feuille de laurier-cerise dans le gaz acide carbonique.* — On a introduit dans du gaz acide carbonique pur une feuille pesant $2^{gr},08$, ayant une surface de 67 centimètres carrés sur un côté du limbe, soit 134 centimètres carrés pour la superficie totale. L'appareil a été exposé au soleil pendant quatre heures, de $9^h\,15^m$ du matin à $1^h\,15^m$ de l'après-midi.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 83,1 (1) | 83,1 | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 84,0 (2) | 77,9 (3) | 5,9 | 0,2 |
| Différences.... | +0,9 | —5,2 | +5.9 | +0,2 (4) |

(1) Acide carbonique introduit, $97^{cc},1$; température, $14^o,18$; baromètre, $738^{mm},5$.

| | | mm |
|---|---|---|
| Colonne de mercure : | haut......... | 168,9 |
| | bas........... | 209,2 |
| Colonne déprimante.................. | | 40,3 |
| Baromètre............................ | | 738,5 |
| | | 698,2 |
| Correction pour température........... | | 1,58 |
| | | 696,62 |
| Tension.............................. | | 12,06 |
| Pression............................. | | 684,56 |

Gaz à 0° et pression : $0^m,76 = 83^{cc},1$.

*Voir* les Notes (2), (3) et (4) page 285.

En quatre heures, la feuille aurait décomposé $4^{cc},2$ de gaz acide carbonique; d'après sa superficie, ce serait $0^{cc},008$ par heure et par centimètre carré.

II. *Feuille de laurier-cerise placée dans un mélange d'air et d'acide carbonique.* — Comme terme de comparaison, on avait exposé en même temps au soleil, dans une atmosphère formée d'air et de gaz acide carbonique, pendant quatre heures, une feuille de laurier-cerise dont la superficie était de 124 centimètres carrés.

Le mélange renfermait :

| | cc |
|---|---|
| Gaz acide carbonique.......... | 26,1 (5) |
| Air atmosphérique............ | 61,4 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,5 | 26,1 | 12,9 | 48,5 |
| Après l'exposition.. | 89,5 (6) | 4,9 | 35,8 | 48,8 |
| Différences.... | +2,0 | —21,2 | +22,9 | +0,3 |

Le volume de l'oxygène développé sous l'influence de la lumière excède de près de 2 centimètres cubes le volume de l'acide carbonique disparu. Cela provient probablement

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (2) Après l'exposition....... | 97,9 | 14,9 | 688,25 | 84,0 |
| (3) Après l'absorption par le phosphore............ | 94,0 | 16,6 | 670,0 | 78,1 |

(4) Les 94 centimètres cubes de gaz mis en contact avec la potasse ont laissé un résidu de $0^{cc},2$, que l'on a considéré comme de l'azote. Ce volume est à déduire du volume de l'azote : $78^{cc},1$.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (5) Gaz acide carbonique... | 36,1 | 14,2 | 579,0 | 26,1 |
| Air atmosphérique + $CO^2$ | 101,2 | 16,2 | 697,75 | 87,5 |
| (6) Après l'exposition ...... | 102,0 | 14,9 | 703,1 | 89,5 |
| Après l'absorption par le phosphore............ | 68,65 | 16,6 | 631,1 | 53,7 Az + $CO^2$ |
| Après l'absorption par la potasse............... | 62,3 | 16,8 | 632,0 | 48,8 Az |

de ce que l'accroissement de volume constaté après l'exposition au soleil est dû à une émission de gaz acide carbonique condensé dans la feuille; si l'on en tient compte, il y a presque égalité entre le volume de l'acide carbonique disparu et le volume de l'oxygène apparu.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 89,5 | 28,1 | 12,9 | 48,8 |
| Après l'exposition.. | 89,5 | 4,9 | 35,8 | 48,8 |
| Différences.... | 0,0 | —23,2 | +22,9 | 0,0 |

En quatre heures, la feuille de laurier-cerise a décomposé 23$^{cc}$,2 de gaz acide carbonique; c'est, d'après sa surface, 0$^{cc}$,047 par centimètre carré et par heure, près de six fois autant qu'en a décomposé, dans le même espace de temps, un centimètre carré de la feuille fonctionnant dans le gaz acide carbonique pur.

Expérience du 14 juillet 1864.

I. *Feuilles de laurier-rose placées dans le gaz acide carbonique.* — Deux feuilles semblables ont été mises à 9 heures du matin dans du gaz acide carbonique, et exposées au soleil jusqu'à 1 heure de l'après-midi.

Le limbe de chaque feuille avait 22$^{cc}$,5; la superficie des deux feuilles présentait par conséquent une surface de 90 centimètres carrés.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 86,1 (7) | 86,1 | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 86,9 | 82,4 | 4,5 | 0,5 |
| Différences.... | +0,8 | —3,7 | +4,5 | +0,5 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (7) Gaz acide carbonique... | 101,5 | 18,2 | 687,58 | 86,1 |
| Après l'exposition...... | 102,06 | 18,4 | 690,64 | 86,9 |
| Après absorption par le phosphore........... | 99,0 | 19,2 | 677,0 | 82,4 |
| Après absorpt. par KaO. | 0,6 | 19,6 | 721,1 | 0,5 |

D'après le faible volume d'azote mesuré, on peut supposer que les feuilles avaient ajouté à l'atmosphère dans laquelle elles étaient confinées $0^{cc},3$ de gaz acide carbonique, ce qui porterait à 4 centimètres cubes le volume du gaz qui aurait disparu.

En quatre heures d'exposition au soleil, les deux feuilles n'avaient décomposé que 4 centimètres cubes de gaz acide carbonique : $0^{cc},010$ par centimètre carré de feuille dans une heure.

II. *Feuilles de laurier-rose dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Deux feuilles semblables aux feuilles qui avaient fonctionné dans le gaz acide carbonique pur, ayant le même poids, $3^{gr},45$, et la même surface, 90 centimètres carrés, ont été exposées au soleil de 9 heures à 1 heure dans un mélange gazeux formé de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique........... | 31,85 (8) |
| Air atmosphérique........... | 54,65 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 86,5 | 31,9 (9) | 11,5 | 43,2 |
| Après l'exposition.. | 87,1 | 12,3 | 31,4 | 43,4 |
| Différences.... | +0,6 | −19,6 | +19,9 | +0,2 |

Il y a égalité entre l'acide carbonique disparu et l'oxygène apparu.

En quatre heures, les deux feuilles ont décomposé $19^{cc},6$ de gaz acide : $0^{cc},055$ par centimètre carré dans une heure.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (8) Gaz acide carbonique.... | 44,0 | 18,2 | 586,85 | 31,85 |
| Air + $CO^2$.............. | 100,9 | 17,6 | 693,6 | 86,5 |
| (9) Après exposition........ | 101,55 | 18,4 | 695,5 | 87,1 |
| Après absorption par le phosphore............ | 71,57 | 19,2 | 632,85 | 55,7 |
| Après absorpt. par Ka O. | 56,8 | 19,55 | 625,06 | 43,4 = Azote |

C'est cinq fois autant qu'il y en avait eu de décomposé dans le gaz acide carbonique pur. Toutefois, il est vraisemblable que, dans l'air mélangé à l'acide carbonique, le volume d'acide décomposé eût été plus fort si chacune des deux feuilles eût fonctionné dans un appareil distinct. En voici la raison : Dans une seule cloche, il est difficile que l'une des feuilles ne projette pas d'ombre sur l'autre. La surface exposée n'est donc pas éclairée partout avec la même intensité. Il y a plus : la lumière qu'une feuille transmet à l'autre n'est pas seulement affaiblie, elle est verte tirant sur le bleu, comme c'est le cas pour la lumière transmise par une feuille de laurier-cerise. Or, d'après M. Drapper, cette lumière ne posséderait pas la propriété de décomposer le gaz acide carbonique en contact avec les plantes. Ayant placé dans un spectre solaire, tenu immobile par un héliostat et dispersé par un prisme de cristal, des tubes contenant des feuilles plongées dans un milieu renfermant de l'acide carbonique, il obtint sur la décomposition de ce gaz, par les divers rayons, les résultats exprimés dans ce tableau [10] :

| | Volume de gaz décomposé. | |
|---|---|---|
| | Expérience I. | Expérience II. |
| Rouge intense | 0,33 | 0,00 |
| Rouge et orange | 20,00 | 24,75 |
| Jaune et vert | 36,00 | 43,75 |
| Vert et bleu | 0,10 | 4,10 |
| Bleu | 0,00 | 1,00 |
| Indigo-violet | 0,00 | 0,00 |

On voit que les rayons qui déterminent la décomposition de l'acide carbonique ont dans le spectre la même place que l'orange et le jaune. Le rouge intense, le bleu, l'indigo et le violet n'exerceraient aucune action perceptible sur ce gaz. C'est dans le jaune, suivant M. Drapper,

(10) Drapper, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 217.

qu'aurait lieu le maximum de décomposition de l'acide carbonique, et elle se manifesterait plus énergiquement au moyen des rayons dont l'indice de réfraction correspond à cette teinte. La preuve du peu d'action que le vert doit avoir sur cette décomposition serait dans ce fait, que le bleu et le vert ne produisent aucun effet.

### Expérience du 18 juillet 1864.

I. *Rameau de pinsapo dans le gaz acide carbonique pur.* — L'extrémité d'une branche pesant 5 grammes, et à laquelle adhéraient 4 grammes d'aiguilles, ainsi qu'on s'en est assuré après l'observation, est restée au soleil, dans l'acide l'acide carbonique, depuis 9 heures jusqu'à 4 heures :

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 58,8 (¹) | 58,8 | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 58,3 | 45,8 | 12,5 | 0,0 |
| Différences ... | —0,5 | —13,0 | +12,5 | 0,0 |

D'après des mesures prises sur des aiguilles du pin, on aurait 204 centimètres carrés pour la surface des 4 grammes d'aiguilles du pinsapo.

On trouve, avec cette donnée, $0^{cc},009$ pour l'acide carbonique décomposé par centimètre carré dans une heure.

II. *Rameau de pinsapo dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Un rameau pesant 5 grammes

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (¹) Acide carbonique....... | 75,0 | 20,0 | 639,2 | 58,8 |
| Après l'exposition....... | 74,1 | 18,5 | 637,6 | 58,3 |
| Après absorpt. par KaO. | 18,6 | 18,9 | 545,8 | 12,5 |

Le pyrogallate a absorbé la plus grande partie du gaz resté après l'action de KaO. On n'a pu mesurer la bulle non absorbée.

est resté exposé au soleil de 9 heures à 4 heures dans un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique.......... ... | 33,5 cc ([12]) |
| Air atmosphérique............ | 44,4 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 77,9 | 33,5 | 9,3 | 35,1 |
| Après l'exposition.. | 78,3 ([13]) | 15,4 | 27,1 | 35,8 |
| Différences.... | +0,4 | —18,1 | +17,8 | +0,7 |

Le gaz acide carbonique décomposé par centimètre carré dans une heure serait $0^{cc},013$.

Dans le mélange d'air et d'acide carbonique, le même poids d'aiguilles du pinsapo a décomposé, dans le même espace de temps, près de deux fois autant de gaz acide carbonique qu'alors que ces aiguilles fonctionnaient dans le gaz acide pur.

Expérience du 22 juillet 1864.

*Feuilles de laurier-rose dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — On a exposé au soleil deux feuilles de laurier-rose ayant ensemble une surface de 100 centimètres carrés dans un mélange de :

| | |
|---|---|
| Gaz acide carbonique......... | 29,4 cc ([14]) |
| Air atmosphérique............ | 57,7 |

L'exposition a eu lieu de 8 heures à midi.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| ([12]) Gaz................... | 46,1 | 20,0 | 592,5 | 33,5 |
| Air + $CO^2$............... | 93,1 | 18,55 | 679,5 | 77,93 |
| ([13]) Après l'exposition...... | 93,14 | 18,5 | 682,3 | 78,31 |
| Après absorpt. par Ka O. | 77,4 | 18,9 | 660,5 | 62,9 = O + Az |
| Après absorption par pyrogallate............ | 47,3 | 18,6 | 607,3 | 35,8 = Azote |
| ([14]) Gaz.................... | 41,4 | 19,0 | 576,5 | 29,36 |
| Air + $CO^2$.............. | 102,9 | 19,5 | 689,3 | 87,11 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,1 | 29,4 | 12,1 | 45,6 |
| Après l'exposition.. | 87,8 (15) | 9,8 | 32,4 | |
| Différences.... | +0,7 | —19,6 | +20,3 | |

En quatre heures, les feuilles ont décomposé $19^{cc},6$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},049$ par centimètre carré dans une heure.

Expérience du 25 juillet 1864.

*Feuille de houx dans un mélange d'air et d'acide carbonique.* — Une feuille pesant $1^{gr},2$, ayant une surface de 52 centimètres carrés, a été maintenue au soleil depuis midi jusqu'à $5^h 30^m$ dans un mélange renfermant :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Gaz acide carbonique......... | 31,8 (16) |
| Air atmosphérique............ | 54,4 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 86,2 | 31,8 | 11,4 | 43,0 |
| Après l'exposition.. | 86,3 (17) | 26,7 | 16,3 | 43,3 |
| Différences.... | +0,1 | —5,1 | +4,9 | +0,3 |

En cinq heures et demie la feuille de houx avait décomposé $5^{cc},1$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},018$ par centimètre carré dans une heure.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (15) Après l'exposition....... | 104,0 | 19,5 | 691,5 | 87,85 |
| Après KaO.............. | 93,75 | 19,45 | 677,5 | 78,00 O + Az |

L'oxygène a été évalué par différence, en retranchant $45^{cc},6$ de 78 centimètres cubes.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| (16) Gaz...... .............. | 44,0 | 18,9 | 587,9 | 31,83 |
| Air + $CO^2$......... ... | 101,5 | 19,3 | 694,1 | 86,22 |
| (17) Après exposition........ | 100,9 | 18,4 | 693,7 | 86,27 |
| Après Ka O............. | 74,7 | 19,9 | 650,6 | 59,61 |
| Après pyrogallate....... | 56,45 | 19,1 | 623,7 | 43,3 Az |

EXPÉRIENCE DU 1$^{er}$ AOUT 1864.

*Guy du pommier dans un mélange d'air et d'acide carbonique.* — On a exposé au soleil pendant cinq heures un rameau portant quatre feuilles et deux tiges aussi vertes que les feuilles; la surface était de 100 centimètres carrés; le mélange gazeux contenait :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............ | 35,0 [18] |
| Air atmosphérique........... | 50,4 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 85,4 | 35,0 | 10,6 | 39,8 |
| Après l'exposition.. | 85,4 [19] | 25,1 | 20,5 | 39,8 |
| Différences.... | 0,0 | −9,9 | +9,9 | 0,0 |

En cinq heures, le guy a décomposé $9^{cc},9$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},02$ par centimètre carré dans une heure.

EXPÉRIENCE DU 17 AOUT 1864.

I. *Feuille de laurier-cerise dans le gaz acide carbonique.* — On a placé dans une atmosphère de gaz acide carbonique pur une feuille pesant $1^{gr},59$, ayant une superficie de 72 centimètres carrés.

L'exposition a duré de 8 heures du matin à 6 heures du soir.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 86,7 [20] | 86,7 | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 86,7 | 75,4 | 10,9 | 0,4 |
| Différences.... | 0,0 | −11,3 | +10,9 | +0,4 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (18) Gaz.................. | 42,0 | 21,5 | 684,1 | 35,05 |
| Air + $CO^2$............ | 100,0 | 20,0 | 696,6 | 85,41 |
| (19) Après exposition........ | 99,93 | 19,3 | 695,2 | 85,38 |
| Après KaO............. | 75,0 | 30,4 | 656,35 | 60,3 Az + O |

L'oxygène a été déduit par différence en retranchant Az $39^{cc},8$ de $60^{cc},3$.

*Voir* la Note (20) page 293.

En dix heures, la feuille a décomposé $11^{cc},3$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},015$ par centimètre carré dans une heure.

II. *Feuille de laurier-rose dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Un feuille de même surface a été mise dans un mélange gazeux formé de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique........... . | 29,8 [21] |
| Air atmosphérique............ | 48,3 |

L'exposition au soleil a eu lieu de 10 heures à $11^{h}15^{m}$.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 78,0 | 29,8 | 10,1 | 38,1 |
| Après l'exposition.. | 78,0 [22] | 18,0 | 22,0 | 38,0 |
| Différences.... | 0,0 | −11,8 | +11,9 | −0,1 |

L'acide carbonique décomposé dans une heure par 1 centimètre carré a été $0^{cc},131$.

En une heure et un quart la feuille a décomposé autant d'acide carbonique qu'en avait décomposé en dix heures une feuille d'égale surface placée dans le gaz acide carbonique pur.

III. *Feuille de laurier-cerise dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — On a fait simultanément,

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [20] Gaz..................... | 102,0 | 17,7 | 688,0 | 86,72 |
| Après exposition........ | 102,8 | 18,75 | 686,8 | 86,74 |
| Après absorpt. par Ka O. | 17,4 | 18,3 | 526,9 | 11,34 O + Az |
| Après absorption par pyrogallate............ | 0,5 | 17,75 | 716,0 | 0,4 Az |
| [21] Gaz.................... | 43,0 | 21,0 | 566,7 | 29,77 |
| Air + $CO^2$ ............ | 94,9 | 20,6 | 672,1 | 78,03 |
| [22] Après exposition... ... | 95,85 | 21,65 | 668,1 | 78,05 |
| Après phosphore........ | 74,0 | 21,85 | 621,5 | 56,03 $CO^2$ + Az |
| Après Ka O............ | 52,8 | 22,1 | 591,5 | 38,02 Az |

dans les mêmes conditions, une autre observation pour voir si l'on arriverait à un résultat semblable. La seule différence a consisté à substituer, comme absorbant de l'oxygène, le pyrogallate au phosphore.

Une feuille de même surface a été introduite dans un mélange formé de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............. | 27,3 [23] |
| Air atmosphérique............ | 55,2 |

L'appareil a été placé au soleil depuis 10 heures jusqu'à $11^h 15^m$.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 82,5 | 27,3 | 11,6 | 43,7 |
| Après l'exposition.. | 83,1 [24] | 16,1 | 23,2 | 43,9 |
| Différences.... | +0,6 | −11,2 | +11,6 | +0,2 |

Ces nombres diffèrent peu de ceux auxquels on est arrivé dans l'expérience décrite précédemment.

IV. *Feuille de laurier-cerise dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Une feuille semblable à celles employées dans les expériences précédentes a été exposée au soleil, pendant dix heures, dans un mélange gazeux formé de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............. | 32,3 [25] |
| Air atmosphérique............ | 46,6 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (23) Gaz.................... | 38,65 | 21,0 | 577,65 | 27,28 |
| Air + $CO^2$.............. | 98,0 | 20,6 | 688,1 | 82,51 |
| (24) Après l'exposition...... | 99,3 | 21,65 | 686,4 | 83,12 |
| Après KaO............ | 82,35 | 21,4 | 667,35 | 67,06 |
| Après pyrogallate....... | 57,35 | 20,8 | 626,0 | 43,90 |
| (25) Gaz.................... | 45,0 | 21,0 | 587,7 | 32,32 |
| Air + $CO^2$.............. | 94,8 | 30,6 | 679,9 | 78,87 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 78,9 | 32,3 | 9,8 | 36,8 |
| Après l'exposition.. | 79,1 (26) | 3,3 | 39,3 | 36,5 |
| Différences... | +0,2 | −29,0 | +29,5 | −00,3 |

En dix heures la feuille a décomposé 29 centimètres cubes de gaz acide carbonique, soit $0^{cc},04$ par centimètre carré dans une heure.

On voit, en comparant ce résultat à celui de l'observation II, que c'est surtout au commencement de l'exposition au soleil qu'une feuille décompose plus d'acide carbonique.

Expérience du 3 septembre 1864.

I. *Feuille de chêne dans le gaz acide carbonique pur.* — On a exposé au soleil, dans du gaz acide carbonique pur, une feuille dont la superficie était de 224 centimètres carrés.

L'exposition a duré quatre heures, de 11 heures du matin à 3 heures.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,0 | 87,0 (27) | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 86,1 | 82,1 | 4,0 | 0,0 |
| Différences.... | −0,9 | −4,9 | +4,0 | 0,0 |

En quatre heures la feuille a décomposé $4^{cc},9$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},005$ par centimètre carré dans une heure. L'oxygène apparu n'est que les $\frac{4}{5}$ de l'acide carbonique disparu, ce qui paraîtrait indiquer une absorption d'oxygène.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (26) Après l'exposition...... | 95,4 | 20,8 | 679,7 | 79,11 |
| Après phosphore........ | 54,9 | 22,0 | 595,2 | 39,80 |
| Après Ka O ... ........ | 49,95 | 22,1 | 600,0 | 36,50 Az |
| (27) Gaz................ ... | 101,4 | 16,8 | 692,4 | 87,03 |

II. *Feuille de chêne dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Une feuille semblable à celle que l'on avait placée dans l'acide carbonique pur a été exposée au soleil, pendant quatre heures, dans un mélange de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............... | 37,7 (28) |
| Air atmosphérique............ | 48,3 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 86,0 | 37,7 | 10,1 | 38,2 |
| Après l'exposition.. | 85,7 (29) | 12,7 | 34,8 | 38,2 |
| Différences.... | —0,3 | —25,0 | +24,7 | 0,0 |

En quatre heures, la feuille a décomposé 25 centimètres cubes de gaz acide carbonique : $0^{cc},028$ par centimètre carré dans une heure, cinq fois autant que la feuille placée dans le gaz acide carbonique pur.

### Expérience du 3 aout 1864.

*Feuilles de laurier-cerise dans le gaz acide carbonique.* — On s'est proposé de rechercher si une feuille, en restant confinée pendant longtemps dans du gaz acide carbonique pur, finit, quand elle est exposée à la lumière, par constituer une atmosphère dans laquelle elle fonctionne comme dans un mélange d'air et d'acide carbonique.

Une feuille présentant une superficie de 90 centimètres carrés a été mise dans du gaz acide carbonique pur et exposée au soleil de 11 heures à 5 heures, puis on l'a retirée.

Le 4 août, on a placé une autre feuille de même dimen-

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (28) Gaz...................... | 51,0 | 19,25 | 601,3 | 37,70 |
| Air + $CO^2$............ | 99,8 | 17,8 | 697,4 | 85,98 |
| (29) Après exposition........ | 100,0 | 17,4 | 696,4 | 85,73 |
| Après phosphore........ | 65,6 | 17,45 | 631,4 | 50,88 $CO^2$+Az |
| Après Ka O............. | 50,2 | 17,2 | 614,4 | 38,2 Az |

sion dans l'atmosphère où la veille avait séjourné la première feuille. L'exposition, commencée à 9 heures, a été terminée à 1 heure. En définitive, le gaz acide carbonique avait été successivement en contact à la lumière pendant dix heures avec une feuille.

Voici le résultat :

| | |
|---|---|
| Volume du gaz acide carbonique.. | 81,9 cc (30) |
| Après l'absorption par le phosphore opérée le 4 août, on a trouvé : Gaz............ | 57,8 (31) |
| Oxygène......... | 24,1 = ac. carb. disparu. |

Ainsi, la feuille placée dans du gaz acide carbonique pur aurait fini, après dix heures d'exposition à la lumière, par former une atmosphère dans laquelle il y avait environ 27 pour 100 de gaz oxygène. Il est clair qu'une nouvelle feuille, si on l'eût introduite dans cette atmosphère, aurait fonctionné comme dans un mélange d'air et d'acide carbonique.

Dans le courant de l'année 1865, on a fait une nouvelle série d'expériences sur la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles.

### Expérience du 22 mai 1865.

*Feuille de laurier-cerise dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Une feuille ayant une surface de 102 centimètres carrés a été exposée au soleil pendant quatre heures dans :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique............ | 30,1 cc (32) |
| Air atmosphérique........... | 49,9 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (30) $CO^2$.................. | 95,0 | 15,8 | 693,2 | 81,91 |
| (31) Gaz.................. | 74,06 | 16,4 | 646,6 | 57,84 |
| (32) Gaz.................. | 41,6 | 16,7 | 581,75 | 30,01 |
| Air + $CO^2$............ | 94,9 | 17,0 | 679,9 | 79,93 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 79,9 | 30,0 | 10,5 | 39,5 |
| Après l'exposition.. | 80,2 (33) | 11,7 | 28,7 | 39,8 |
| Différences.... | +0,3 | −18,3 | +18,2 | +0,3 |

En quatre heures, la feuille a décomposé 18cc,3 de gaz acide carbonique : 0cc,045 par centimètre carré, dans une heure.

Expérience du 8 juin 1865.

*Feuille de laurier-cerise dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — On a exposé au soleil, de midi à 4 heures, une feuille ayant une superficie de 82 centimètres carrés, dans un mélange de :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Gaz acide carbonique......... | 31,6 (34) |
| Air atmosphérique.......... | 47,8 |

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 79,3 | 31,5 | 10,0 | 37,8 |
| Après l'exposition.. | 79,3 (35) | 18,7 | 22,8 | 37,8 |
| Différences.... | 0,0 | −12,8 | +12,8 | 0,0 |

En quatre heures, la feuille a décomposé 12cc,8 de gaz acide carbonique : 0cc,04 par centimètre carré dans une heure.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (33) Après l'exposition....... | 94,5 | 17,4 | 686,5 | 80,25 |
| Après phosphore........ | 66,8 | 18,4 | 625,2 | 51,50 |
| Après Ka O............. | 52,75 | 18,6 | 613,1 | 39,85 |
| (34) Gaz.................. | 43,0 | 18,4 | 591,45 | 31,55 |
| (35) Après l'exposition....... | 93,5 | 17,7 | 686,8 | 79,35 |
| Après Ka O............. | 74,73 | 18,2 | 658,5 | 60,58 |

On n'a pas dosé l'oxygène, on a supposé que l'oxygène formé avait un volume égal à celui du gaz acide carbonique disparu.

EXPÉRIENCE DU 23 JUIN 1865.

*Feuille de laurier-cerise dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — On a exposé au soleil, de 9 heures à 4 heures, une feuille ayant une superficie de 104 centimètres carrés dans de l'air mêlé à du gaz acide carbonique :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique.............. | 28,3 (36) |
| Air.......................... | 37,7 |
| | 76,0 |
| Après l'absorption de l'acide carb. | 46,2 |
| Acide carbonique disparu........ | 29,8 |
| Acide carbonique ajouté......... | 28,3 |
| Différence................ | 1,5 |

Il y aurait eu 1$^{cc}$,5 d'acide en excès sur celui que l'on avait mis? Quoi qu'il en soit, en sept heures, la feuille en aurait décomposé 28$^{cc}$,3 : 0$^{cc}$,039 par mètre carré, dans une heure.

EXPÉRIENCE DU 25 JUILLET 1865.

I. *Feuille de laurier-rose dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Feuille d'une superficie de 102 centimètres carrés, exposée au soleil, de 10 heures à 5 heures, dans :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique.............. | 39,0 (37) |
| Air atmosphérique............. | 44,7 |
| | 83,7 |
| Après l'absorption de l'acide carb. | 83,9 |
| Différence................ | 0,6 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (36) Gaz .................. | 38,9 | 17,9 | 588,6 | 28,27 |
| Air + $CO^2$............. | 90,5 | 18,8 | 682,3 | 76,01 |
| Après KaO............. | 59,73 | 18,6 | 628,4 | 46,24 |
| (37) Gaz.................. | 52,0 | 21,5 | 615,7 | 39,05 |
| Air + $CO^2$............. | 97,0 | 20,9 | 705,4 | 83,70 |
| Après KaO ............ | 97,0 | 21,3 | 712,5 | 83,94 |

Il y a eu un excès de gaz de 0cc,6, mais les 39cc,0 d'acide carbonique avaient été décomposés en sept heures : par centimètre carré de feuille, dans une heure, 0cc,054.

EXPÉRIENCE DU 7 AOUT 1865.

*Feuille de laurier-rose dans un mélange d'air et de gaz acide carbonique.* — Superficie, 57 centimètres carrés. Exposition au soleil, de 11 heures à 3 heures, dans :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique.............. | 28,9 (38) |
| Air atmosphérique............. | 63,5 |
| | 92,4 |
| Après l'absorption de l'acide carb. | 79,0 |
| Acide carbonique restant........ | 13,4 |
| Acide carbonique ajouté........ | 28,9 |
| Acide carb. décomposé en 4 heures. | 15,5 |

0cc,068, par centimètre carré, dans une heure.

J'ai réuni les résultats obtenus dans cette première série d'expériences :

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (38) Gaz.................... | 39,9 | 16,4 | 582,9 | 28,91 |
| $CO^2$ + air............. | 106,0 | 16,5 | 702,2 | 92,37 |
| Après KaO......... .. | 93,3 | 16,9 | 683,7 | 79,04 |

| PLANTES. | ÉPOQUES des EXPÉRIENCES. | ACIDE CARBONIQUE disparu. | OXYGÈNE apparu. | DURÉE de L'EXPOSITION au soleil. | SURFACES des FEUILLES. | ACIDE CARBONIQUE décomposé par décim. carré en une heure. | CONSTITUTION de L'ATMOSPHÈRE. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | cc | cc | h m | cq | cc | |
| Laurier-cerise.... | 1864. Juillet 11 | 5,2 | 5,9 | 4 0 | 134 | 0,8 | Acide carbonique. |
| Id........... | » 11 | 23,2 | 22,9 | 4 0 | 124 | 4,7 | $CO^2$ + air. |
| Laurier-rose..... | » 14 | 4,0 | 4,5 | 4 0 | 90 | 1,0 | Acide carbonique. |
| Id........... | » 14 | 19,6 | 19,9 | 4 0 | 90 | 5,5 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | » 22 | 19,6 | 20,3 | 4 0 | 100 | 4,9 | $CO^2$ + air. |
| Pinsapo.......... | » 18 | 13,0 | 13,0 | 7 0 | 204 | 0,9 | Acide carbonique. |
| Id........... | » 18 | 18,1 | 17,8 | 7 0 | 204 | 1,3 | $CO^2$ + air. |
| Laurier-cerise.... | Août 17 | 11,3 | 10,9 | 10 0 | 72 | 1,5 | Acide carbonique. |
| Id........... | » 17 | 11,8 | 11,9 | 1 15 | 72 | 13,1 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | » 17 | 11,2 | 11,6 | 1 15 | 72 | 12,8 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | » 17 | 29,0 | 29,5 | 10 0 | 72 | 4,0 | $CO^2$ + air. |
| Chêne.......... | Sept. 3 | 4,9 | 4,0 | 4 0 | 224 | 0,5 | Acide carbonique. |
| Id........... | » 3 | 25,0 | 24,7 | 4 0 | 224 | 2,8 | $CO^2$ + air. |
| Houx........... | Juillet 25 | 5,1 | 4,9 | 5 30 | 52 | 1,8 | $CO^2$ + air. |
| Guy du pommier. | Août 1 | 9,9 | 9,9 | 5 0 | 100 | 2,0 | $CO^2$ + air. |
| Laurier-cerise.... | 1865. Mai 22 | 18,3 | 18,2 | 4 0 | 102 | 4,5 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | Juin 8 | 12,8 | 12,8 | 4 0 | 82 | 4,0 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | » 23 | 28,3 | // | 7 0 | 104 | 3,9 | $CO^2$ + air. |
| Laurier-rose...... | Juillet 25 | 39,0 | // | 7 0 | 102 | 5,4 | $CO^2$ + air. |
| Id........... | » 7 | 15,5 | // | 4 0 | 57 | 6,8 | $CO^2$ + air. |

Si l'on fait la somme de l'acide carbonique disparu et de l'oxygène apparu dans les observations où les volumes de ces deux gaz ont été dosés simultanément, on trouve que pendant l'exposition à la lumière, 232$^{cc}$,1 d'acide carbonique ont été remplacés par 232$^{cc}$,8 d'oxygène ; il y a donc, comme je l'ai établi dans un précédent Mémoire, égalité entre le volume du gaz acide carbonique décomposé par les feuilles et le volume du gaz oxygène obtenu, sans qu'il y ait eu absorption ou émission de gaz azote ([39]).

Cette première série d'observations montre, en outre, que, sous les mêmes influences de lumière et de température, les volumes de gaz acide carbonique décomposés par des feuilles placées parallèlement, les unes dans l'acide carbonique pur, les autres dans un mélange du même acide et d'air atmosphérique, ont été le plus ordinairement dans le rapport de 1 à 5, et elle tend à faire croire, contrairement à l'opinion de Saussure, que les parties vertes exposées au soleil décomposent lentement, graduellement, mais enfin décomposent l'acide carbonique sans le concours initial de l'oxygène. Cependant, en discutant ces expériences, on s'aperçoit qu'elles ne démontrent pas d'une manière irréfutable la non-intervention de l'oxygène.

Sans doute, il est possible d'obtenir de l'acide carbonique d'une pureté absolue, mais aussitôt que l'on fait pénétrer dans ce gaz une feuille, et à plus forte raison une branche, sa pureté est altérée. C'est que les feuilles contiennent dans leur parenchyme une atmosphère latente, condensée, se mêlant, par l'effet de la diffusion, à l'acide carbonique pur confiné dans les appareils. Qu'il y ait dans la très-faible quantité de gaz ainsi introduit aussi peu d'oxygène qu'on voudra le supposer, $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, par exemple, ce dixième communiquera à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube d'acide carbonique la propriété d'être décomposé par les feuilles

---

([39]) Boussingault. *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2$^{e}$ édition, t. III, p. 380.

en émettant un volume égal d'oxygène. Dans une seconde phase, il y aura $\frac{2}{10}$ d'acide carbonique décomposé, puis $\frac{4}{10}$, puis $\frac{8}{10}$, et ainsi progressivement. C'est pourquoi, en introduisant une feuille dans une atmosphère formée par de l'acide carbonique pur, remplaçant cette feuille par une autre après un certain temps, on finit par transformer la presque totalité de l'acide carbonique en oxygène.

La décomposition de l'acide carbonique pur par les feuilles éclairées par le soleil, extrêmement lente d'abord, un peu plus active ensuite, aussi rapide qu'avec l'intervention de l'air au bout de huit à dix heures, semblerait donc pouvoir être expliquée par l'action déterminante d'une seule bulle initiale d'oxygène apportée par la plante.

Il y a cependant deux objections contre cette hypothèse que semblent si bien appuyer les faits observés. La première, c'est que, ainsi que l'on va voir, l'oxygène ne paraît pas exercer d'action sensible sur les feuilles, tant qu'elles sont exposées à une vive lumière.

### Expérience du 2 juillet 1864.

*Feuille de laurier-cerise dans l'air atmosphérique, au soleil.* — La feuille cueillie au soleil, ayant une surface de 52 centimètres carrés, pesant $2^{gr},30$, a été exposée depuis 8 heures du matin jusqu'à 1 heure de l'après-midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 91,1 (40) | 19,1 | 72,0 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 91,3 | 19,2 | 72,1 | 0,0 |
| Différences... | +0,2 | +0,1 | +0,1 | 0,0 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (40) Air atmosphérique..... | 104,2 | 14,2 | 698,8 | 91,08 |
| Après l'exposition...... | 105,2 | 14,1 | 693,9 | 91,35 |
| Après phosphore...... | 86,8 | 15,2 | 666,65 | 72,13 |

L'atmosphère confinée dans l'appareil n'avait pas éprouvé de modification.

EXPÉRIENCE DU 18 JUILLET 1864.

*Rameau de pinsapo dans l'air atmosphérique, au soleil.* — La petite branche pesait 6 grammes; elle consistait en : tige ligneuse, $2^{gr},1$ ; aiguilles vertes, $3^{gr},9$. La surface des aiguilles était 219 centimètres carrés; on l'a exposée pendant quatre heures, de 9 heures du matin à 1 heure de l'après-midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 72,13 (41) | 15,12 | 57,01 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 72,98 | 15,82 | 57,16 | 0,0 |
| Différences... | +0,85 | +0,70 | +0,15 | 0,0 |

L'augmentation de volume constatée après l'exposition provient vraisemblablement de l'acide carbonique et de l'azote apportés par le rameau.

Les $0^{cc},7$ d'oxygène acquis représentent un égal volume d'acide carbonique décomposé sous l'influence de la lumière.

EXPÉRIENCE DU 25 JUILLET 1864.

I. *Feuilles de laurier-rose dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Deux feuilles, présentant une surface de 102 centimètres carrés, ont été exposées depuis 8 heures jusqu'à midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 87,40 (42) | 18,32 | 69,08 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 88,39 | 19,20 | 69,19 | 0,0 |
| Différences... | +0,99 | +0,88 | +0,11 | 0,0 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (41) Air atmosphérique..... | 88,1 | 20,05 | 667,9 | 72,13 |
| Après l'exposition .... | 88,24 | 18,5 | 671,15 | 72,98 |
| Après pyrogallate...... | 71,56 | 18,6 | 648,5 | 57,16 |
| (42) Air atmosphérique..... | 102,0 | 19,0 | 696,6 | 87,40 |
| Après exposition. ..... | 103,6 | 19,65 | 695,1 | 88,39 |
| Après pyrogallate..... | 87,7 | 18,8 | 671,5 | 69,19 |

On peut encore attribuer l'accroissement du volume du gaz après l'exposition à de l'acide carbonique et à de l'azote apportés par les feuilles; l'acide carbonique ayant été remplacé par un volume égal d'oxygène.

II. *Feuilles de houx dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Deux feuilles pesant $2^{gr},4$, surface 60 centimètres carrés, sont restées dans l'appareil de midi à 5 heures.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 85,17 (43) | 18,06 | 68,11 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 85,17 | 17,96 | 68,21 | 0,0 |
| Différences... | 0,00 | —0,10 | +0,10 | 0.0 |

EXPÉRIENCE DU 29 JUILLET 1864.

*Feuille de chêne dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Une feuille pesant $2^{gr},23$, surface 250 centimètres cubes, a été exposée de 9 heures du matin à 3 heures de l'après-midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 82,62 (44) | 17,32 | 65,30 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 82,72 | 77,22 | 65.50 | 0,0 |
| Différences... | +0,10 | —0,10 | +0,20 | 0,0 |

La température, dans l'appareil, n'a pas excédé 28 degrés.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (43) Air atmosphérique..... | 101,7 | 18,9 | 688,5 | 86,17 |
| Après l'exposition..... | 101,75 | 18,4 | 687,1 | 86,17 |
| Après pyrogallate...... | 83,4 | 19,1 | 665,0 | 68,21 |
| (44) Air atmosphérique.... | 99,1 | 20,35 | 680,9 | 2,62 |
| Après l'exposition..... | 98,9 | 20,4 | 683,9 | 82,72 |
| Après pyrogallate...... | 80,8 | 20,3 | 661,9 | 65,50 |

EXPÉRIENCE DU 1er AOUT 1864.

*Guy du pommier dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Un rameau pesant 3gr,14, portant quatre feuilles réparties sur deux tiges vertes, a été exposé pendant six heures.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 60,37 (45) | 12,69 | 47,84 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 60,53 | 12,34 | 48,17 | 0,0 |
| Différences... | +0,16 | −0,35 | +0,33 | 0,0 |

La constitution de l'air n'a pas été modifiée, le faible volume d'oxygène manquant est exactement compensé par un volume égal d'azote. Ce qui indiquerait que le gaz oxygène a été dosé un peu trop bas, et le gaz azote un peu trop haut, ce qui arrive souvent quand l'absorption de l'oxygène a lieu par le pyrogallate.

Après l'exposition la potasse n'a occasionné aucune diminution de volume dans le gaz : ainsi au soleil, dans l'air, une plante parasite comme le guy ne cède pas de carbone au gaz oxygène.

EXPÉRIENCE DU 2 AOUT 1864.

*Feuille de chêne dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Une feuille pesant 2gr,15, surface 255 centimètres carrés, a été exposée de 9 heures du matin à 3 heures de l'après-midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 82,20 (46) | 17,20 | 65,00 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 81,76 | 16,70 | 65,08 | 0,0 |
| Différences... | −0,44 | −0,50 | +0,08 | 0,0 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (45) Air atmosphérique..... | 76,5 | 21,5 | 646,9 | 60,37 |
| Après l'exposition...... | 76,0 | 20,0 | 649,65 | 60,53 |
| Après KaO ........... | 75,3 | 20,4 | 656,3 | 60,51 |

*Voir* la Note (46) page 307.

L'analyse indiquerait une légère diminution d'oxygène qui coïnciderait avec la diminution du volume du gaz après l'exposition au soleil.

EXPÉRIENCE DU 6 AOUT 1864.

*Feuille de laurier-cerise dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Une feuille pesant 1gr, 59, surface 72 centimètres carrés, a été exposée de 10 heures à 11h 15m.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition. | 76,6 (47) | 16,1 | 60,5 | 0,0 |
| Après l'exposition. | 76,9 | 16,5 | 60,4 | 0,0 |
| Différences... | +0,3 | +0,4 | −0,1 | 0,0 |

EXPÉRIENCE DU 11 AOUT 1864.

*Feuille de chêne dans l'air atmosphérique, au soleil.* — Une feuille pesant 2gr,59, surface 318 centimètres carrés, a été exposée de 9 heures du matin à 1 heure après midi.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 81,35 (48) | 17,05 | 64,30 | 0,0 |
| Après l'exposition . | 81,41 | 16,98 | 64,46 | 0,0 |
| Différences.... | +0,06 | −0,07 | +0,16 | 0,0 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (46) Air atmosphérique..... | 98,3 | 20,0 | 682,05 | 82,20 |
| Après l'exposition..... | 97,7 | 19,2 | 680,35 | 81,76 |
| Après pyrogallate. .... | 80,17 | 19,3 | 660,55 | 65,08 |

La potasse n'a pas déterminé d'absorption.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (47) Air atmosphérique..... | 93,5 | 21,00 | 670,45 | 76,60 |
| Après l'exposition. .... | 94,45 | 21,65 | 668,2 | 76,95 |
| Après phosphore....... | 77,6 | 21,85 | 641,0 | 60,44 |
| Après KaO.......... | 76,95 | 22,1 | 645,0 | 60,44 |
| (48) Air atmosphérique..... | 97,0 | 19,25 | 682,4 | 81,35 |
| Après exposition....... | 96,2 | 17,45 | 685,5 | 81,41 |
| Après pyrogallate...... | 79,25 | 17,9 | 658,65 | 64,46 |

On avait essayé d'absorber l'oxygène par la boule de phosphore, et quoique

Expérience du 10 septembre 1864.

*Feuilles de laurier-rose dans l'air, au soleil.* — Deux feuilles, cueillies au soleil, ont été exposées pendant deux heures.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 74,1 (49) | 15,5 | 58,6 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 74,1 | 15,4 | 58,7 | 0,0 |
| Différences.... | 0,0 | —0,1 | +0,1 | 0,0 |

Expérience du 27 septembre 1864.

*Feuilles de laurier-rose dans l'air, au soleil.* — Deux feuilles ont été exposées au soleil, dans un flacon plein d'air, afin de décomposer tout le gaz acide carbonique qu'elles pouvaient renfermer dans leur parenchyme; puis, ensuite, on les a introduites dans un appareil contenant de l'air, où elles sont restées exposées à la lumière pendant deux heures.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 72,49 (50) | 15,19 | 57,30 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 72,50 | 15,15 | 57,33 | 0,0 |
| Différences.... | +0,01 | —0,04 | +0,03 | 0,0 |

---

la température fût de 21 degrés, la combustion lente n'eut pas lieu. On a eu plusieurs fois, dans le cours de ces recherches, l'occasion de constater cette inertie du phosphore dans une atmosphère riche en oxygène et se trouvant dans les conditions de température et de constitution favorables à la combustion lente. Je suis porté à expliquer ce fait par la présence d'une minime proportion de l'un des gaz combustibles qui empêchent, comme on sait, le phosphore de devenir lumineux dans l'obscurité.

(49) Le volume de l'air n'a été pris qu'après l'exposition.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| Gaz.... ........... | 89,65 | 18,7 | 671,0 | 74,09 |
| Après phosphore........ | 72,6 | 17,1 | 653,1 | 58,71 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| (50) Air atmosphérique. .... | 87,9 | 19,4 | 671,43 | 72,49 |
| Après l'exposition....... | 87,87 | 18,7 | 670,0 | 72,50 |
| Après phosphore........ | 70,95 | 17,3 | 652,95 | 57,33 |

L'atmosphère confinée n'a pas éprouvé le moindre changement dans son volume ni dans sa constitution. Cela tient évidemment à ce que cette atmosphère et la feuille qui s'y trouvait confinée ne renfermaient que des quantités inappréciables d'acide carbonique.

Le gaz oxygène ne parait donc agir sur les feuilles exposées à une vive lumière.

Expérience du 16 septembre 1865.

*Feuille de laurier-rose attenant à l'arbuste, placée dans l'air, au soleil.* — On a fait pénétrer, dans une cloche renfermant de l'air, l'extrémité d'une branche à laquelle adhérait une feuille. La cuve à mercure avait été installée près de l'arbuste, dans le jardin, en plein midi. La surface de la feuille (les deux côtés du limbe) avait 105 centimètres carrés.

Lorsque la feuille a été introduite, on a maintenu la hauteur du mercure dans l'intérieur de la cloche au niveau du mercure de la cuve. Le métal a été recouvert d'une couche d'eau pour prévenir la solution de continuité qu'aurait pu établir la tige ligneuse de la branche.

La feuille est restée au soleil depuis midi jusqu'à 5 heures.

| | Air. | Oxygène. | Azote. | Acide carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,47 (51) | 18,33 | 69,14 | 0,0 |
| Après l'exposition.. | 91,06 | 20,60 | 70,45 | 0,0 |
| Différences. .. | +3,59 | +2,27 | +1,31 | 0,0 |

Les $2^{cc}$,27 de gaz oxygène proviennent sans doute de l'acide carbonique émis par la feuille et par la tige qui

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (51) Air atmosphérique...... | 99,9 | 21,4 | 717,6 | 87,47 |
| Après l'exposition...... | 105,0 | 21,2 | 709,7 | 91,06 |
| Après phosphore........ | 83,6 | 21,1 | 689,9 | 70,45 |

La potasse n'a pas indiqué d'acide carbonique.

la portait; le gain, $1^{cc},3$, en azote, doit être attribué à l'atmosphère condensée dans la partie de la branche que l'on a fait pénétrer dans l'appareil; il est vraisemblable que ce volume d'azote résulte de l'échange d'un volume égal d'oxygène; de sorte que le volume de gaz oxygène, apporté par la feuille en cinq heures, atteignait probablement $3^{cc},6$. Toutefois, ce résultat ne saurait donner une idée tant soit peu exacte de la quantité d'acide carbonique qu'une feuille tenant à la plante est capable de fournir, par la raison que cette feuille, dans les conditions de l'expérience, n'était pas dans une situation normale; sa transpiration devait être tellement atténuée, que l'on pouvait la considérer comme nulle; or c'est certainement pendant l'évaporation, par la surface verte, de l'eau puisée dans le sol par les racines qu'afflue, dans les feuilles, une grande partie du gaz acide carbonique que la lumière modifie.

Le faible volume d'acide carbonique que la lumière avait transformé était probablement emprisonné dans les tissus de l'arbuste; néanmoins, il convenait de s'assurer que l'air disséminé dans l'organisme de la plante diffère de l'air extérieur.

Expérience du 18 septembre 1865.

Aussitôt après qu'on eût fait une section à l'extrémité d'une branche dégarnie de feuilles appartenant à un laurier-rose très-vigoureux, on la fit pénétrer jusqu'au haut d'une cloche graduée pleine de mercure, posée sur une cuve dont la surface était recouverte d'eau pour empêcher la diffusion des gaz qu'aurait favorisée le contact imparfait de l'écorce ligneuse avec le métal. Par suite de ces dispositions, la section faite à la branche, parvenue au sommet de la cloche, éprouvait une succion déterminée par la colonne de mercure. Aussi, dès que l'appareil fut installé, on vit sortir de cette section une bulle de gaz; le dégagement des bulles fut très-lent, la force de succion diminuant à

mesure que le gaz se rassemblait dans la cloche. L'aspiration, commencée le 18 à 9 heures du matin, fut interrompue le 19 à 8 heures. La surface du mercure dans l'intérieur du récipient se maintenait alors à 1 centimètre au-dessus de la surface du mercure de la cuve. En vingt-trois heures, comprenant onze heures de jour et douze heures de nuit, il était entré dans la cloche $92^{cc},8$ de gaz mesuré à la température de $26^{o},6$, sous la pression de $677^{mm},5$ : soit à zéro et à pression 760 millimètres, $76^{cc},93$.

De la branche dénudée attenant à l'arbuste, et alors qu'un nombre considérable de feuilles fonctionnaient dans l'air, le gaz était sorti avec une vitesse moyenne de $3^{cc},3$ par heure. L'analyse a indiqué pour la composition du gaz recueilli :

| | | Pour 100. |
|---|---|---|
| | cc | |
| Azote ............. | 67,61 (52) | 88,01 |
| Oxygène........... | 5,11 | 6,64 |
| Acide carbonique.... | 4,11 | 5,35 |
| | 76,93 | 100,00 |

Le gaz sorti des tissus d'un laurier-rose rappelle, par sa constitution, par la forte proportion d'acide carbonique, l'air confiné dans une terre fortement fumée. Il diffère peu du gaz que Théodore de Saussure a extrait, par un moyen analogue, d'une branche de pommier contenant, sur 100 (53) :

| | |
|---|---|
| Azote ............... ............. | 86 |
| Oxygène........... ...... ...... | 9 |
| Acide carbonique................... | 5 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc | |
| (52) Gaz .................... | 92,8 | 20,6 | 677,5 | 76,93 | |
| Après l'absorption par le phosphore........... | 87,9 | 18,6 | 663,2 | 71,82 | |
| Oxygène......................... | | | | 5,11 | |
| Après l'absorption par la potasse .............. | 77,8 | 19,7 | 646,3 | 67,71 | Az |
| Acide carbonique......................... | | | | 4,11 | |

(53) De Saussure, *Recherches chimiques sur la Végétation*, p. 123.

Ce gaz, logé dans l'ensemble des tissus ligneux, ou dissous dans la séve, diffère du gaz renfermé dans le parenchyme des feuilles, par la présence de l'oxygène.

Il ressort, en effet, d'expériences antérieures ([54]), que le gaz extrait par une ébullition dans le vide des organes foliacés d'un assez grand nombre d'espèces végétales consiste en un mélange d'azote et d'acide carbonique. Il y a dans ce fait une nouvelle objection à l'idée émise précédemment : que la présence d'une bulle d'oxygène déterminerait la décomposition du gaz acide carbonique par ces organes sous l'influence de la lumière.

Ce ne serait donc plus par la très-faible quantité d'oxygène qu'elles apporteraient que les feuilles souilleraient une atmosphère d'acide carbonique pur, mais par une très-faible quantité d'azote ; et, dans l'hypothèse que nous avons formulée, il conviendrait par conséquent de reporter tout aussi bien à une bulle d'azote l'action déterminante si curieuse que nous avons constatée en l'attribuant à une bulle d'oxygène. S'il en est réellement ainsi, il faut alors que l'azote favorise la décomposition du gaz acide carbonique, comme la favorise l'oxygène; il faut que dans un mélange d'azote et d'acide carbonique les feuilles fonctionnent, à la lumière, comme dans un mélange d'acide carbonique et d'air respirable ; dès lors, le concours de l'oxygène n'est plus indispensable à l'accomplissement du phénomène que nous étudions. C'est en effet ce qui a lieu. Ici surgit tout naturellement une réflexion. Si un gaz aussi inerte que l'est l'azote à l'égard des végétaux agit comme l'oxygène quand il est mêlé à l'acide carbonique, un gaz inerte quelconque doit se comporter de la même manière. C'est encore ce qui a lieu : les feuilles qui, à la lumière, ne réduisent très-probablement pas le gaz acide carbonique lorsqu'il est

---

([54]) Boussingault, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édition, t. III, p. 378.

pur, ou ne le réduisent qu'avec une excessive lenteur, le décomposent rapidement quand il est mêlé, soit à du gaz azote, soit à du gaz hydrogène.

EXPÉRIENCE DU 17 AOUT 1864.

I. *Feuille de laurier-cerise, de 66 centimètres carrés de surface, exposée au soleil pendant six heures, dans un mélange de gaz azote et d'acide carbonique.*

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 73,1 | 26,6 (55) | 0,0 | 46,5 |
| Après l'exposition.. | 73,7 | 1,1 | 25,5 | 47,1 |
| Différences.... | +0,6 | −25,5 | +25,5 | +0,6 |

Par centimètre carré, en une heure, acide carbonique décomposé, $0^{cc},064$.

II. *Feuille de laurier-cerise, surface 66 centimètres carrés, exposée au soleil pendant six heures, dans un mélange de gaz hydrogène et de gaz acide carbonique.*

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Hydrogène. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,1 | 27,9 (55) | 0,0 | 59,2 |
| Après l'exposition.. | 87,2 | 2,0 | 26,3 | 59,0 |
| Différences.... | +0,1 | −25,9 | +26,3 | −0,2 (56) |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (55) $CO^2$ | 37,5 | 17,7 | 574,25 | 26,61 |
| Azote + $CO^2$ | 88,5 | 18,4 | 670,2 | 73,12 |
| Après l'exposition | 89,77 | 18,75 | 666,8 | 73,70 |
| Après $CO^2$ absorbé | 87,5 | 18,3 | 672,0 | 72,55 |
| Après pyrogallate | 61,16 | 17,75 | 623,0 | 47,09 |
| (56) $CO^2$ | 39,0 | 17,7 | 578,6 | 27,88 |
| $CO^2$ + H | 102,9 | 18,4 | 692,8 | 87,11 |
| Après l'exposition | 102,6 | 18,75 | 691,8 | 87,21 |
| Après KaO | 99,5 | 18,3 | 694,7 | 85,25 |
| Après pyrogallate | 73,75 | 17,75 | 646,8 | 58,95 |

Par centimètre carré, en une heure, acide carbonique décomposé, $0^{cc},065$.

EXPÉRIENCE DU 16 OCTOBRE 1864.

*Feuille de laurier-cerise, surface 70 centimètres carrés, exposée au soleil pendant sept heures, dans un mélange de gaz hydrogène et de gaz acide carbonique.*

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Hydrogène. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 84,8 | 29,3 (57) | 0,0 | 55,5 |
| Après l'exposition.. | 84,9 | 1,9 | 27,7 | 55,3 |
| Différences.... | +0,1 | −27,4 | +27,7 | −0,2 |

$0^{cc},056$ d'acide carbonique décomposé par centimètre carré en une heure.

Ainsi que je m'en suis assuré, le gaz oxyde de carbone pur n'est pas décomposé par les feuilles exposées à la lumière. On s'est demandé si la décomposition aurait lieu en faisant intervenir un gaz inerte.

EXPÉRIENCE DU 16 MAI 1865.

I. Dans un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Oxyde de carbone.............. .. | 31,3 (58) |
| Hydrogène.......... ........... | 52,1 |
| Total...................... | 83,4 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (57) $CO^2$.................. | 40,0 | 10,8 | 578,8 | 29,31 |
| $CO^2$ + H. ............. | 96,7 | 10,4 | 692,4 | 84,86 |
| Après l'exposition ...... | 96,85 | 9,0 | 688,7 | 84,96 |
| Après Ka O .......... . | 95,0 | 10,0 | 688,4 | 83,01 |
| Après phosphore....... | 68,25 | 9,6 | 638,0 | 55,34 |

L'oxygène a été absorbé par le phosphore à froid. C'est ce qui explique la faible perte de gaz que l'on a constatée dans toutes les expériences où l'on a fait intervenir l'hydrogène, ce gaz, comme je l'ai fait voir, diminuant de volume dans un milieu où le phosphore brûle lentement.

*Voir* la Note (58) page 315.

on a introduit une feuille de laurier-cerise. On a exposé au soleil pendant cinq heures.

| | Gaz. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition : CO + H. | 83,4 | 0,0 | 0,0 |
| Après l'exposition : gaz...... | 84,2 | 0,4 | 0,4 |
| Différences.......... | +0,8 | +0,4 | +0,4 |

Les faibles quantités d'oxygène et d'azote obtenues proviennent sans aucun doute de l'acide carbonique et de l'azote appartenant à l'atmosphère condensée dans la feuille.

L'oxyde de carbone pur, ou *dilué* dans un gaz inerte, n'est donc pas décomposable par les parties vertes des végétaux soumises à l'action solaire. J'ajouterai que ce gaz, agissant comme gaz inerte, détermine la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, ainsi que le font l'air atmosphérique, l'azote, l'hydrogène, et, comme on va le voir, l'hydrogène protocarboné.

II. Dans un mélange formé de :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............. | 22,3 (59) |
| Hydrogène protocarboné....... | 61,1 |
| Total.................. | 83,4 |

on a placé au soleil une feuille de laurier-cerise pesant 1gr,9, surface 86 centimètres carrés.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (58) CO.................. | 44,3 | 16,3 | 570,25 | 31,30 |
| CO + H.............. | 98,3 | 16,5 | 683,9 | 83,42 |
| Après exposition........ | 98,7 | 17,4 | 689,9 | 84,23 |
| Après phosphore........ | 98,4 | 18,4 | 690,0 | 83,78 |

Le phosphore, en pénétrant dans le gaz, a émis, pendant un instant, quelques vapeurs blanches, indice de la présence d'une très-faible quantité d'oxygène.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (59) $CO^2$.................. | 32,8 | 16,3 | 548,6 | 22,29 |
| $CO^2$ + hydrog. carboné.. | 98,5 | 16,5 | 682,35 | 83,41 |
| Après l'exposition...... | 98,3 | 17,4 | 687,1 | 83,55 |
| Après KaO............. | 95,6 | 18,4 | 686,95 | 81,00 |
| Après pyrogallate....... | 75,85 | 17,8 | 652,2 | 61,11 |

| | Gaz. | $CO^2$ | Oxygène. | Hydrog. carboné. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition........ | 83,4 | 22,3 | 0,0 | 61,1 |
| Après 5 heures d'exposition. | 83,5 | 2,5 | 19,9 | 61,1 |
| Différences...... | +0,1 | −19,8 | +19,9 | 0,0 |

Acide carbonique décomposé, par centimètre carré, en une heure $0^{cc},046$.

L'inertie du gaz oxyde de carbone à l'égard des parties vertes des plantes corrobore cette opinion, que les feuilles décomposent simultanément de l'eau, et de l'acide carbonique qu'elles transforment en oxyde de carbone ([60]) :

$$CO^2, HO = CO, H, O^2,$$

CO, H exprimant le rapport suivant lequel le carbone est uni aux éléments de l'eau dans la cellulose, l'amidon, le sucre; en un mot, dans les principes élaborés par les feuilles, et dont la composition est représentée par du carbone et de l'eau. La décomposition de l'eau par les parties vertes des végétaux n'est pas d'ailleurs une hypothèse; je crois en avoir établi la réalité en appliquant l'analyse à des plantes venues dans un sol absolument stérile, sous l'unique influence du gaz acide carbonique et de l'eau ([61]).

Les résultats de cette partie de mes recherches peuvent être résumés ainsi :

1° Les feuilles exposées au soleil dans de l'acide carbonique pur ne décomposent pas ce gaz, ou, si elles le décomposent, ce n'est qu'avec une excessive lenteur.

2° Les feuilles exposées au soleil dans un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique décomposent rapidement ce dernier gaz.

L'oxygène de l'air ne paraît pas intervenir dans ce phénomène.

---

([60]) Boussingault, *Économie rurale*, t. I, p. 83.

([61]) *Économie rurale*, t. I, p. 85.

3° Les feuilles exposées au soleil décomposent rapidement l'acide carbonique, quand ce gaz est mêlé à du gaz azote, à du gaz hydrogène, à du gaz oxyde de carbone, à du gaz hydrogène protocarboné.

Quoique la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux soit un phénomène de dissociation, la séparation du carbone et de l'oxygène, j'y trouve une certaine analogie avec un phénomène tout différent dans ses résultats, l'union d'un combustible avec l'oxygène à la température ordinaire, la combustion lente du phosphore. Ainsi :

1° Le phosphore placé dans l'oxygène pur n'émet pas de lumière, ne brûle pas, ou s'il brûle, ce n'est qu'avec une excessive lenteur.

2° Le phosphore placé dans un mélange d'oxygène et d'air atmosphérique brûle en devenant lumineux.

3° Le phosphore placé dans de l'oxygène, mêlé soit à du gaz azote, soit à du gaz hydrogène, soit à du gaz acide carbonique, brûle en émettant de la lumière.

L'analogie peut être poussée plus loin.

Un cylindre de phosphore ne brûle pas, n'est pas phosphorescent dans le gaz oxygène pur à la pression de $0^{m},76$, mais il devient lumineux, il brûle, aussitôt que cette pression tombe à 1 ou 2 décimètres de mercure. Le phosphore incombustible dans l'oxygène pur, maintenu à un certain degré de condensation, est combustible dans le même gaz raréfié [62].

Le 24 août 1864, on a exposé au soleil, pendant trente minutes, dans de l'acide carbonique pur, une petite feuille de laurier-rose dont la faible dimension était commandée par le diamètre de l'eudiomètre. La pression du gaz, à cause de la colonne déprimante de mercure, était de $0^{m},17$. On a obtenu 1 centimètre cube d'oxygène; or, à la pression habituelle ($0^{m},74$), une feuille semblable mise dans l'acide

---

[62] Bellani.

carbonique pur n'aurait certainement pas fourni, dans un espace de temps aussi limité, un volume appréciable d'oxygène [63].

Ainsi, il ne paraît pas invraisemblable que la dissociation des éléments de l'acide carbonique par les feuilles soit déterminée par les mêmes causes mécaniques qui favorisent, à la température ordinaire, l'association d'un combustible et de l'oxygène, la combustion lente du phosphore; à savoir : l'intervention de gaz inertes, ayant pour effet d'écarter, dans le premier cas les atomes d'acide carbonique, dans le second cas les atomes d'oxygène; gaz inertes agissant dans ces deux circonstances sur le gaz actif, comme le ferait une diminution de pression.

### FACULTÉ DÉCOMPOSANTE DES FEUILLES ; SA LIMITE.

La faculté que possèdent les parties vertes végétales de décomposer l'acide carbonique a nécessairement une limite; j'ai cherché à la fixer.

#### Expérience du 4 juillet 1865.

I. Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 89 centimètres carrés, cueillie à 8 heures du matin, a été exposée au soleil jusqu'à 4 heures dans une atmosphère formée de :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique.......... ........... | 53,5 [64] |
| Acide carbonique........................ | 35,5 |
| | 89,0 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 89,4 |
| Acide carbonique décomposé............... | 35,5 |

$0^{cc},050$ par centimètre carré dans une heure.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [63] Gaz acide carbonique.... | 22,2 | 15,8 | 174,6 | $\frac{}{0,760}=4^{cc},8$ |
| Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 8,0 | 16,6 | 107,9 | $\frac{}{0,76}=0^{cc},97$ |

Les $0^{cc},97$ étaient de l'oxygène presque pur.

*Voir* la Note [64] page 319.

II. Une feuille qui, étant fixée à la plante, a fonctionné au soleil pendant toute la journée, est-elle encore douée au même degré de la faculté décomposante qu'elle possédait le matin ?

Après le coucher du soleil, on a cueilli sur un laurier-rose une feuille semblable à celle employée dans l'expérience précédente. Cette feuille a été conservée à l'obscurité, le pédicule dans l'eau, jusqu'au lendemain 5 juillet qu'on l'a exposée au soleil de 8 heures à 4 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 52,5 [65] |
| Acide carbonique | 33,0 |
| Total | 85,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 85,7 |
| Acide carbonique décomposé | 33,0 |

$0^{cc},047$ par centimètre carré dans une heure.

La feuille, après avoir fonctionné sur l'arbuste pendant toute la journée du 4 juillet, n'avait donc pas perdu sa faculté décomposante.

En vue des recherches qui exigeraient que les feuilles détachées de la plante fussent conservées pendant un certain temps, j'ai dû me préoccuper des effets que produirait cette conservation sur la faculté qu'il s'agissait d'apprécier.

III. Une feuille de laurier-rose, d'une surface de 60 centimètres carrés, prise à 8 heures du matin, a été maintenue

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [64] Acide carbonique | 47,3 | 15,8 | 603,0 | 35,48 |
| $CO^2$ + air | 102,0 | 16,2 | 702,8 | 89,01 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 101,9 | 16,8 | 708,0 | 89,40 |
| [65] Acide carbonique | 44,0 | 15,8 | 603,4 | 33,0 |
| $CO^2$ + air | 97,6 | 16,7 | 706,2 | 85,47 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 97,5 | 17,7 | 711,2 | 85,69 |

pendant vingt-quatre heures à l'ombre, pendant le jour, le pétiole étant plongé dans l'eau.

Le 5 juillet, la feuille a été exposée au soleil de 8 heures à 4 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 57,1 cc (66) |
| Acide carbonique | 34,4 |
| Total | 91,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 88,7 |
| Acide carbonique restant | 2,8 |
| » ajouté | 34,4 |
| » décomposé | 31,6 |

$0^{cc},065$ par centimètre carré dans une heure.

IV. Une feuille ayant une surface de 90 centimètres carrés, prise à 8 heures du matin, a été maintenue à l'obscurité, le pétiole dans l'eau, jusqu'au 5 juillet, et exposée au soleil de 8 heures à 4 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 70,1 cc (67) |
| Acide carbonique | 32,2 |
| Total | 102,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 102,6 |
| Acide carbonique décomposé | 32,2 |

$0^{cc},045$ par centimètre carré dans une heure.

V. Une feuille ayant une surface de 85 centimètres car-

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (66) Acide carbonique | 46,4 | 15,9 | 597,0 | 34,44 |
| $CO^2$ + air | 104,4 | 16,7 | 706,5 | 91,46 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 102,3 | 18,2 | 704,4 | 88,71 |
| (67) Acide carbonique | 44,7 | 16,2 | 579,1 | 32,15 |
| $CO^2$ + air | 114,7 | 16,9 | 719,5 | 102,25 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 114,5 | 17,7 | 725,5 | 102,62 |

rés, prise à 8 heures du matin, conservée à l'ombre dans un petit volume d'air où elle est restée pendant la nuit jusqu'au 5 juillet; exposée au soleil de 8 heures à 4 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique. .................... | 60,0 cc (68) |
| Acide carbonique...................... | 32,1 |
| Total................................ | 92,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 92,3 |
| Acide carbonique décomposé............... | 32,1 |

0cc,047 par centimètre carré dans une heure.

VI. Une autre feuille, surface 79 centimètres carrés, prise à 8 heures du matin, conservée à l'obscurité dans un volume d'air confiné jusqu'au 5 juillet; exposée au soleil de 8 heures à 4 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique......................... | 67,5 cc (69) |
| Acide carbonique.......................... | 31,3 |
| Total.................................. | 98,8 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 98,9 |
| Acide carbonique décomposé................ | 31,3 |

0cc,045 par centimètre carré dans une heure.

Expérience du 3 juillet 1865.

Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 56 centimètres carrés (les deux faces du limbe), cueillie le 29 juin

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (68) Acide carbonique....... | 43,7 | 15,9 | 591,5 | 32,14 |
| $CO^2$ + air............. | 105,5 | 16,7 | 703,8 | 92,07 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 105,4 | 17,7 | 709,2 | 92,37 |
| (69) Acide carbonique....... | 45,9 | 15,9 | 548,9 | 31,31 |
| $CO^2$ + air............. | 116,7 | 16,7 | 682,9 | 98,82 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 116,3 | 17,7 | 687,4 | 98,79 |

à 7 heures du matin, a été conservée dans un volume limité d'air enfermé dans un flacon bouché. Le jour, le flacon était placé à la lumière.

Le 3 juillet, la feuille fut exposée au soleil depuis 7 heures du matin jusqu'à 5 heures du soir dans une atmosphère formée de :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique.................... | 57,3 cc (70) |
| Acide carbonique...................... | 27,5 |
| Total.............................. | 84,8 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 81,5 |
| Acide carbonique restant................ | 3,3 |
| Acide carbonique ajouté................. | 27,5 |
| Acide carbonique décomposé.............. | 24,2 |

$0^{cc},045$ par centimètre carré dans une heure.

Expérience du 21 juillet 1865.

I. Une feuille de laurier-rose, surface 78 centimètres carrés, que l'on conservait à l'obscurité, depuis le 9 juillet, dans un volume d'air limité renouvelé avec lenteur, a été exposée au soleil depuis 8 heures jusqu'à 3 heures. Cette feuille avait un bon aspect, rien n'indiquait qu'elle eût souffert; sa couleur avait conservé son intensité. Le mélange où on l'a placée contenait :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique........................ | 45,5 cc (71) |
| Acide carbonique.......................... | 40,2 |
| Total.............................. | 85,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 85,6 |
| Acide carbonique restant.................. | 0,1 |
| » ajouté.................. | 40,2 |
| » décomposé.............. | 40,1 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (70) Acide carbonique....... | 40,0 | 17,7 | 557,1 | 27,54 |
| $CO^2$ + air.............. | 99,0 | 15,4 | 687,7 | 84,80 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 95,8 | 16,2 | 585,4 | 81,52 |

*Voir* la Note (71) page 323.

La feuille, après avoir passé douze fois vingt-quatre heures en un lieu obscur, dans un volume d'air fort restreint, mais constamment et lentement renouvelé, la température s'étant maintenue entre 20 et 25 degrés, n'avait pas perdu la faculté de décomposer le gaz acide carbonique ; cette faculté n'était même pas atténuée, puisqu'une surface de 1 centimètre carré en a décomposé en une heure $0^{cc},073$.

II. Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 114 centimètres carrés, cueillie depuis le 9 à 7 heures du matin, a été conservée dans un volume d'air limité que l'on renouvelait, et exposée tous les jours au soleil. L'extérieur du vase dans lequel elle était enfermée avait été enduit de blanc d'Espagne pour la protéger contre une trop forte insolation. Malgré cette précaution, et en raison de la température acquise par l'air confiné, dont le renouvellement avait lieu avec lenteur, il y avait eu de l'eau condensée dans le flacon. La feuille avait néanmoins conservé une belle couleur verte. On l'a exposée de 8 heures à 3 heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique.................... | 64,7 [72] |
| Acide carbonique.................... | 19,3 |
| Total.................... | 84,0 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 82,8 |
| Acide carbonique restant.................... | 1,2 |
| » ajouté.................... | 19,3 |
| » décomposé.................... | 18,1 |

$0^{cc},03$ par centimètre carré en une heure.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [71] Acide carbonique....... | 57,6 | 23,4 | 576,2 | 40,20 |
| $CO^2$ + air.............. | 101,7 | 24,6 | 698,3 | 85,72 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 99,7 | 22,4 | 706,2 | 85,62 |
| [72] Acide carbonique....... | 29,3 | 23,4 | 544,3 | 19,33 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,7 | 24,6 | 677,3 | 83,96 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 99,6 | 22,4 | 683,3 | 82,76 |

En douze jours, la feuille n'avait pas perdu sa faculté décomposante ; il est vraisemblable cependant que cette faculté avait diminué.

Ainsi, une feuille détachée de la plante, maintenue pendant vingt-quatre heures à l'air libre, le pétiole dans l'eau, ou dans un volume limité d'air atmosphérique, soit au soleil, soit à l'ombre, soit à l'obscurité, ne perdrait pas la faculté de décomposer l'acide carbonique. Mais comme les feuilles ont décomposé à peu près la totalité de l'acide carbonique dont leur atmosphère était pourvue, ces expériences ne prouvent pas que cette faculté n'ait pas été atténuée ; elles ne donnent pas la limite du pouvoir décomposant ; on jugea nécessaire de les modifier.

Expérience du 9 juillet 1865.

Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de $73^{cq},5$, a été exposée au soleil de $7^h 30^m$ à 5 heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 58,5 [73] |
| Acide carbonique | 33,9 |
| Total | 92,4 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 92,6 |
| Acide carbonique décomposé | 33,9 |

$0^{cc},048$ par centimètre carré dans une heure.

Je vais montrer que la faculté décomposante n'était pas épuisée. Le 10 juillet, la même feuille, que l'on avait conservée pendant la nuit dans un petit volume d'air, a été exposée au soleil pendant neuf heures, de 8 heures du ma-

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (73) Acide carbonique | 46,9 | 20,4 | 590,8 | 33,92 |
| $CO^2$ + air | 107,7 | 20,9 | 701,6 | 92,35 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 107,9 | 21,6 | 704,8 | 92,73 |

tin à 5 heures du soir, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 53,8 cc [74] |
| Acide carbonique | 36,5 |
| Total | 90,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 68,8 |
| Acide carbonique restant | 21,5 |
| » ajouté | 36,5 |
| » décomposé | 15,0 |
| Le 9 juillet | 33,9 |
| Total de l'acide décomposé | 48,9 |

Comme la surface de la feuille, les deux côtés du limbe, était de 73cq,5, chaque centimètre carré avait décomposé 0cc,036 d'acide carbonique par heure pendant la durée des deux observations (18h 30m). Durant l'observation du 10 juillet, le volume du gaz acide carbonique décomposé par centimètre carré dans une heure n'a plus été que 0cc,023.

### Expérience du 10 juillet 1865.

Une feuille de laurier-rose cueillie après le coucher du soleil a été conservée pendant la nuit, à l'air libre, le pétiole dans l'eau. Cette feuille, ayant une surface de 78 centimètres carrés, a été exposée au soleil le 11 juillet, de 8 heures à 5 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 57,5 cc [75] |
| Acide carbonique | 34,8 |
| Total | 92,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 92,8 |
| Acide carbonique décomposé | 34,8 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [74] Acide carbonique | 49,3 | 20,4 | 605,5 | 36,55 |
| $CO^2$ + air | 105,7 | 20,6 | 698,4 | 90,32 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 84,7 | 21,0 | 664,7 | 68,79 |

*Voir* la Note [75] page 326.

La même feuille, après avoir passé la nuit dans un petit volume d'air renouvelé, a été exposée au soleil le 12 juillet, de 8 heures à 5 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | $67^{cc},8$ (76) |
| Acide carbonique | 25,2 |
| Total | 93,0 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 67,5 |
| Acide carbonique restant | 25,5 |
| » ajouté | 25,2 |
| » décomposé | 0,0 |

La faculté décomposante aurait donc été épuisée dans l'exposition du 11 juillet. 1 centimètre carré de feuille avait décomposé en une heure $0^{cc},050$ de gaz acide carbonique.

### Expérience du 9 juillet 1865.

I. Une feuille de laurier-rose, surface $85^{cq},5$, cueillie à 8 heures du matin, a été mise dans un flacon plein d'air qu'on a placé au soleil pendant toute la journée, après l'avoir bouché. Le 10 juillet, la feuille a été retirée du flacon dans lequel elle avait passé la nuit, et exposée au soleil depuis 8 heures jusqu'à 5 heures dans :

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (75) Acide carbonique | 48,9 | 21,0 | 582,3 | 34,79 |
| $CO^2$ + air | 107,5 | 19,4 | 698,8 | 92,29 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 107,5 | 19,9 | 703,8 | 92,79 |
| (76) Acide carbonique | 36,2 | 19,6 | 567,9 | 25,24 |
| $CO^2$ + air | 107,6 | 18,5 | 701,6 | 93,03 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 82,8 | 19,1 | 662,6 | 67,48 |

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 61,8 cc [77] |
| Acide carbonique | 34,2 |
| Total | 96,0 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 95,2 |
| Acide carbonique restant | 0,8 |
| » ajouté | 34,2 |
| » décomposé | 33,4 |

$0^{cc}$,043 par centimètre carré, dans une heure.

La feuille, après avoir passé la nuit dans un petit volume d'air, a été exposée au soleil, le 11 juillet, de midi à 7 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 54,9 cc [78] |
| Acide carbonique | 30,6 |
| Total | 85,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 58,3 |
| Acide carbonique restant | 27,2 |
| » ajouté | 30,6 |
| » décomposé | 3,4 |
| Le 10 juillet | 33,4 |
| Total | 36,8 |

La décomposition de l'acide carbonique a été insignifiante; la faculté avait été épuisée le 10 juillet.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [77] Acide carbonique | 51,0 | 21,0 | 548,6 | 34,19 |
| $CO^2$ + air | 116,1 | 20,6 | 675,2 | 96,00 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 114,9 | 21,0 | 678,4 | 95,24 |
| [78] Acide carbonique | 46,2 | 21,0 | 542,6 | 30,63 |
| $CO^2$ + air | 102,0 | 19,4 | 682,4 | 85,51 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 76,3 | 19,9 | 623,2 | 58,32 |

La feuille, dont la surface était de 85^cq,5, a décomposé 36^cc,8 de gaz acide carbonique.

II. Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 92 centimètres carrés, a été cueillie à 8 heures et maintenue à l'air libre, au soleil, le pétiole dans l'eau; on l'a laissée dans la même situation pendant la nuit. Le 10 juillet, on l'a exposée au soleil, de 8 heures à 5 heures, dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 47,5 (79) |
| Acide carbonique | 34,6 |
| Total | 82,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 80,8 |
| Acide carbonique restant | 1,3 |
| » ajouté | 34,6 |
| » décomposé | 33,3 |

0^cc,040 par centimètre carré dans une heure.

Le 11 juillet, la même feuille a été exposée au soleil de 8 heures à 5 heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 52,4 (80) |
| Acide carbonique | 25,2 |
| Total | 77,6 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 68,1 |
| Acide carbonique restant | 9,5 |
| » ajouté | 25,5 |
| » décomposé | 15,7 |
| Le 10 juillet | 33,3 |
| Total | 49,0 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (79) Acide carbonique | 46,9 | 20,4 | 602,6 | 34,60 |
| $CO^2$ + air | 96,4 | 20,6 | 696,1 | 82,10 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 94,6 | 21,0 | 698,8 | 80,77 |

*Voir* la Note (80) page 329.

Dans la seconde journée, l'acide carbonique décomposé par centimètre carré, en une heure, n'a plus été que 0cc,019.

EXPÉRIENCE DU 14 JUILLET 1865.

I. Une feuille de laurier-rose, surface 88 centimètres carrés, cueillie à 8 heures du matin le 10 juillet, a été mise dans un volume d'air (200 centimètres cubes) confiné dans un flacon, et maintenue à l'obscurité jusqu'au 14 juillet, qu'on l'a exposée au soleil, de 9 heures à 6 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 56,6 [81] |
| Acide carbonique | 33,7 |
| Total | 90,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 90,4 |
| Acide carbonique décomposé | 33,7 |

0cc,043 par centimètre carré en une heure.

La feuille, conservée pendant la nuit dans de l'air confiné, a été exposée au soleil, le 15 juillet, de 9 heures à 6 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 61,5 [82] |
| Acide carbonique | 28,4 |
| Total | 89,9 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 85,2 |
| Acide carbonique restant | 4,7 |
| » ajouté | 28,4 |
| » décomposé | 23,7 |

0cc,030 par centimètre carré en une heure.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [80] Acide carbonique | 33,1 | 21,0 | 623,0 | 25,20 |
| $CO^2$ + air | 88,8 | 19,4 | 711,0 | 77,56 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 79,3 | 19,9 | 699,8 | 68,06 |

*Voir* les Notes [81] et [82] page 330.

La feuille, conservée la nuit dans de l'air confiné, a été exposée au soleil, le 16 juillet, de 8 heures à 5 heures, dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 60,8 [83] |
| Acide carbonique | 33,9 |
| Total | 94,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 70,1 |
| Acide carbonique restant | 24,6 |
| » ajouté | 33,9 |
| » décomposé | 9,3 |
| Acide carbonique décomposé le 14 et le 15 | 57,4 |
| Total | 66,7 |

Ainsi, avec une surface de 88 centimètres carrés, la feuille a décomposé près de 67 centimètres cubes de gaz acide carbonique.

Le 16 juillet, la faculté décomposante de la feuille avait beaucoup diminué, puisque, en neuf heures, le volume de l'acide carbonique disparu n'a été que de $9^{cc},3$, soit par centimètre carré, en une heure, $0^{cc},012$.

II. Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [81] Acide carbonique | 45,9 | 17,7 | 593,7 | 33,67 |
| $CO^2$ + air | 104,6 | 18,2 | 701,0 | 90,27 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 105,0 | 19,6 | 701,3 | 90,40 |
| [82] Acide carbonique | 42,9 | 18,6 | 537,8 | 28,42 |
| $CO^2$ + air | 105,6 | 20,0 | 694,3 | 89,89 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 101,9 | 21,2 | 685,0 | 85,20 |
| [83] Acide carbonique | 46,2 | 17,7 | 594,6 | 33,95 |
| CO + air | 110,5 | 22,4 | 704,7 | 94,70 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 86,4 | 22,4 | 667,2 | 70,10 |

46cq,4, cueillie à 9 heures, a été exposée au soleil jusqu'à 6 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 62cc,4 (84) |
| Acide carbonique | 32,1 |
| Total | 94,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 87,8 |
| Acide carbonique restant | 6,7 |
| » ajouté | 32,1 |
| » décomposé | 25,4 |

Par centimètre carré, en une heure, 0cc,06.

La feuille gardée pendant la nuit dans un volume limité d'air a été exposée au soleil le 15 juillet, de 9 heures à 6 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 54cc,8 (85) |
| Acide carbonique | 33,0 |
| Total | 87,8 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 55,7 |
| Acide carbonique restant | 32,1 |
| » ajouté | 33,0 |
| » décomposé | 0,9 |
| Le 14 juillet | 26,4 |
| Total | 27,3 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (84) Acide carbonique | 43,7 | 17,7 | 593,9 | 32,07 |
| $CO^2$ + air | 107,7 | 18,2 | 712,6 | 94,48 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 101,7 | 19,6 | 702,9 | 87,76 |
| (85) Acide carbonique | 46,1 | 18,6 | 580,9 | 33,00 |
| $CO^2$ + air | 103,2 | 20,0 | 694,2 | 87,83 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 71,8 | 21,2 | 635,0 | 55,65 |

Le 14 juillet, la feuille avait perdu la faculté de décomposer le gaz acide carbonique.

Les dernières expériences, en montrant, dans les circonstances où j'ai observé, la limite de cette faculté, indiquent en outre que les conditions diverses dans lesquelles les feuilles ont été conservées après avoir été détachées de la plante n'ont pas eu d'influence bien prononcée. On remarquera toutefois que la plus essentielle de ces conditions a été d'empêcher les feuilles de se dessécher sans les priver de l'oxygène dont elles ont besoin pour vivre dans un lieu obscur. J'ai en effet reconnu depuis que les feuilles placées à l'air libre, soit à l'obscurité, à l'ombre ou au soleil, sans prendre les précautions indiquées, perdent graduellement, avec l'eau qui en émane, la propriété de décomposer le gaz acide carbonique.

### EFFETS DE LA DESSICCATION SUR LA FACULTÉ DÉCOMPOSANTE DES FEUILLES.

J'étais fondé à croire que des feuilles desséchées et saines occasionnaient encore un dégagement de gaz oxygène quand elles étaient submergées, à la lumière, dans de l'eau chargée d'acide carbonique [86]; je pensais qu'il arriverait pour la cellule végétale ce qui a lieu pour des animaux d'un ordre inférieur, les Tardigrades, les Rotifères, dont la vie suspendue par une dessiccation ménagée mais absolue, on le prétend du moins, est remise en activité lorsque l'on restitue à leur organisme l'eau dont il avait été privé. Ma conviction était telle à cet égard, que je m'étais proposé de rechercher jusqu'à quelle limite la faculté décomposante des feuilles pouvait être atténuée par suite de leur dessiccation. Mon savant ami M. Decaisne, en raison de l'intérêt que devait présenter cette recherche, mit généreusement à ma disposition quelques plantes choisies dans

---

[86] *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. III, p. 57.

les herbiers du Muséum, et, comme il n'ignorait pas que mes expériences avaient été faites en grande partie sur les *laurus*, il eut l'attention de me procurer une feuille de laurier-cerise dans l'herbier de Vaillant où elle était déposée depuis plus d'un siècle. Au mois de juin dernier, j'ai pu me convaincre que, contre ma prévision, les feuilles sèches, bien qu'ayant conservé la couleur verte, ne fonctionnaient plus dans l'eau chargée d'acide carbonique, ou, après les avoir humectées, dans une atmosphère pourvue de ce gaz [87]. J'eus alors l'occasion de reconnaître que les feuilles une fois desséchées ne reprennent plus leur eau constitutive, soit qu'on procède par voie d'imbibition, soit que les feuilles restent pendant un certain temps dans une atmosphère tempérée saturée de vapeur aqueuse, et je vis, comme je l'ai dit, les feuilles perdre leur faculté décomposante à mesure qu'elles abandonnaient de l'eau par la dessiccation. J'ai fait sur ce sujet de nombreuses observations : je me bornerai à en rapporter quelques-unes.

### Expérience du 17 aout 1865.

Des feuilles de laurier-rose pesant chacune $0^{gr},85$, ayant une surface de 34 centimètres carrés, ont été suspendues à l'air libre dans un séchoir.

Une de ces feuilles, que l'on avait desséchée à l'étuve, a donné :

| | | Pour 100. |
|---|---|---|
| Matières sèches | $0^{gr},25$ | 29,4 |
| Eau et matières volatiles | 0,60 | 70,6 |
| Total | 0,85 | 100,0 |

Une des feuilles prise à l'état normal comme terme de

(87) Les feuilles employées avaient été séchées à l'ombre; elles provenaient du platane, du marronnier, du laurier-cerise. D'autres feuilles, conservées dans un herbier pendant une dizaine d'années, appartenaient à une vingtaine d'espèces.

comparaison a étéexposée au soleil, de 9 heures à 4 heures, dans :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Air atmosphérique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 72,2 [88] |
| Acide carbonique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 25,9 |
| Total. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 98,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 89,1 |
| Acide carbonique restant. . . . . . . . . . . . . . . . | 9,0 |
| » ajouté. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 25,9 |
| » décomposé. . . . . . . . . . . . . . . | 16,9 |
| | gr |
| Le 22, une feuille prise dans le séchoir pesait. | 0,615 |
| Eau perdue. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,235 |
| Total. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,850 |
| Eau retenue. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,365 |

On l'a exposée au soleil, de 9 heures à 4 heures, dans :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Air atmosphérique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 61,0 [89] |
| Acide carbonique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 23,6 |
| Total. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 84,0 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 71,8 |
| Acide carbonique restant. . . . . . . . . . . . . . . . | 12,8 |
| » ajouté. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 23,6 |
| » décomposé. . . . . . . . . . . . . . . | 10,8 |
| | gr |
| Le 28, une feuille prise dans le séchoir pesait. . | 0,54 |
| Eau perdue. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,31 |
| Total. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,85 |
| Eau retenue. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,29 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [88] Acide carbonique. . . . . . . | 36,9 | 20,1 | 573,6 | 25,94 |
| $CO^2$ + air. . . . . . . . . . . . . . | 110,6 | 17,6 | 717,7 | 98,12 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé . . . | 102,0 | 18,0 | 707,6 | 89,10 |
| [89] Acide carbonique. . . . . . . | 33,15 | 20,1 | 579,7 | 23,56 |
| $CO^2$ + air. . . . . . . . . . . . . . | 96,4 | 17,6 | 709,5 | 84,55 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé . . . | 84,0 | 18,0 | 691,7 | 71,75 |

On l'a exposée au soleil, de 9 heures à 4 heures, après l'avoir humectée, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 60,2 (90) |
| Acide carbonique | 22,4 |
| Total | 82,6 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 63,1 |
| Acide carbonique restant | 19,5 |
| » ajouté | 22,4 |
| » décomposé | 2,9 |

La dessiccation à l'air libre, dans le séchoir, ne s'opérant plus que très-lentement, on eut recours à l'extricateur, l'atmosphère étant en contact avec de la chaux vive. Les feuilles desséchées par ce moyen devenaient cassantes comme du verre. Une feuille presque complétement sèche, puisqu'elle ne pesait plus que 0gr,26, laissée pendant douze heures dans de l'eau, n'a pas absorbé plus de 0gr,09 d'humidité; cependant elle était devenue flexible. Exposée au soleil, de 9 heures à 4 heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 60,7 (91) |
| Acide carbonique | 24,7 |
| Total | 85,4 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 60,0 |
| Acide carbonique restant | 25,4 |
| » ajouté | 24,7 |
| » excédant | 0,7 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (90) Acide carbonique | 31,8 | 19,8 | 574,6 | 22,42 |
| $CO^2$ + air | 95,2 | 19,0 | 705,0 | 82,57 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 76,0 | 18,7 | 674,3 | 63,12 |
| (91) Acide carbonique | 35,0 | 20,1 | 576,1 | 24,74 |
| $CO^2$ + air | 97,4 | 19,0 | 712,4 | 85,36 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 72,8 | 18,7 | 669,6 | 60,03 |

Cette apparition d'une faible quantité d'acide carbonique a eu lieu dans plusieurs circonstances analogues.

En résumant cette expérience, on a pour des feuilles similaires, à des états plus ou moins avancés de dessiccation :

| | Eau retenue. | Acide carbonique décomposé — Total. | Acide carbonique décomposé — par cent. carré en 1 h. |
|---|---|---|---|
| | gr | cc | cc |
| Feuille normale....... | 0,60 | 15,9 | 0,071 |
| Dessiccation commencée. | 0,365 | 10,8 | 0,045 |
| Dessiccation avancée.... | 0,29 | 2,9 | 0,012 |
| Dessiccation absolue.... | 0,00 | 0,0 | 0,000 |

On pouvait craindre que pendant leur dessiccation à l'air libre, même à l'ombre, les feuilles n'aient épuisé leur faculté décomposante en l'exerçant sur le gaz acide carbonique de l'atmosphère. Cette crainte cessait en opérant la dessiccation dans l'extricateur, puisque le volume d'air fort limité où les feuilles se trouvaient reposait sur de la chaux vive.

Expérience du 17 juillet 1865.

Une feuille de laurier-rose, devenue cassante, d'un vert pâle, placée entre des papiers mouillés, a repris sa flexibilité. On l'a exposée au soleil, depuis 7 heures jusqu'à 5 heures, dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique...................... | 57,8 [92] |
| Acide carbonique...................... | 31,9 |
| Total............................ | 89,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 56,7 |
| Acide carbonique restant................ | 33,0 |
| » ajouté.................... | 31,9 |
| » excédant.................. | 1,1 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [92] Acide carbonique....... | 43,0 | 17,7 | 599,6 | 31,86 |
| $CO^2$ + air............. | 105,0 | 22,4 | 702,2 | 89,66 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 72,0 | 22,4 | 647,6 | 56,70 |

En dix-sept heures, il y a eu production de 1 centimètre cube de gaz acide carbonique.

Expérience du 29 aout 1865.

| | gr |
|---|---|
| Six feuilles de rosier desséchées dans l'extricateur pesaient. | 0,61 |
| Maintenues sous une cloche dans laquelle de l'air atmosphérique était saturé de vapeur aqueuse, à la température de 22 à 23 degrés, leur poids s'est élevé à..... | 0,87 |
| Eau absorbée..... ...................... | 0,26 |

Les feuilles étaient souples et d'un beau vert; on les a exposées à la lumière de 9 heures à 5 heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique...................... | 77,2 (93) |
| Acide carbonique........................ | 25,3 |
| Total.................................. | 102,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 73,5 |
| Acide carbonique restant................. | 29,0 |
| » ajouté........... ...... | 25,3 |
| » excédant................ | 3,7 |

En huit heures, il y a eu formation de près de 4 centimètres cubes de gaz acide carbonique. Dans des expériences sembables, faites avec le pêcher, le thuya, les feuilles sèches, après avoir été humectées, n'ont pas décomposé l'acide carbonique, et constamment il y a eu apparition d'un faible volume de ce gaz.

L'atténuation et même la disparition de la faculté décomposante dans les feuilles par l'effet de leur dessiccation est évidente. Une lettre que M. Jodin m'adressait le 21 sep-

---

| (93) | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| Acide carbonique....... | 36,0 | 19,8 | 572,6 | 25,35 |
| $CO^2$ + air............... | 116,5 | 19,0 | 716,6 | 102,55 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 88,0 | 18,7 | 678,0 | 73,48 |

tembre m'apprit que ce jeune et habile observateur, dans un travail qu'il poursuivait sur la matière verte des végétaux, avait été conduit à des résultats conformes à ceux que je viens de faire connaître. M. Jodin admettait aussi que les parties vertes ne jouissent de leurs fonctions qu'à la faveur d'une forte proportion d'eau existant normalement dans leurs tissus, et que l'enlèvement de cette eau physiologique abolit sans retour l'exercice de ces fonctions; que la feuille verte en étant desséchée au delà d'une certaine limite perd la propriété de décomposer l'acide carbonique, et qu'elle ne retrouve pas cette propriété lorsqu'on parvient à restituer à son tissu, au moins en partie, l'eau qu'elle avait perdue préalablement. Ainsi, le 9 août, une feuille de rosier de Chine pesant 0gr,411 n'a plus pesé que 0gr,203 après dessiccation entre des papiers buvards. Humectée par imbibition, elle n'a repris que 0gr,088 d'eau.

Exposée au soleil pendant six heures dans un mélange d'air et d'acide carbonique, on a eu, après l'exposition :

| | Feuille sèche. | Pour 100. |
|---|---|---|
| $CO^2$ | 10,35 | 35,11 |
| O | 3,58 | 12,15 |
| Az. | 15,55 | 52,74 |
| | 29,48 | 100,00 |

composition qui semblerait indiquer une légère diminution dans la proportion normale de l'oxygène. Une feuille fraîche, placée dans les mêmes conditions, produisit 8,9 d'oxygène.

La cellule végétale offrirait donc un contraste frappant avec la cellule animale, puisque les infusoires devenus immobiles par la dessiccation reviendraient de l'état d'inertie à l'état de mouvement par l'humectation. Toutefois, M. Ehrenberg croit que, malgré tous les moyens d'absorption, quelque reste d'humidité organique pourrait bien encore persister dans l'animalcule. Pour la cellule des

feuilles le doute n'est pas permis : une fois desséchée, sa vitalité est éteinte à tout jamais, il n'y a pas d'existence latente, et c'est alors que l'on peut dire, avec le grand naturaliste de Berlin, que la mort n'est pas la suspension, mais l'absence de la vie même.

Dans mon opinion, la feuille que l'on dessèche meurt parce qu'elle cesse de respirer; et l'on verra qu'il est possible de la tuer en suspendant sa respiration pendant quelque temps, et cela sans que la cellule soit altérée, sans que l'eau de son organisme soit éliminée, sans que la chromule qui la colore soit sensiblement modifiée. C'est ce que j'appelle l'asphyxie des feuilles.

### RESPIRATION DES FEUILLES.

Les feuilles, dans l'obscurité, forment avec l'oxygène de l'air du gaz acide carbonique qui se mêle, pour la plus grande partie, à l'atmosphère ambiante si leur parenchyme n'est ni assez épais ni assez aqueux pour le retenir. Avec les plantes grasses, les cactus, les agaves, le volume de l'acide carbonique libre est inférieur à celui de l'oxygène, que l'on ne retrouve plus dans l'air. Cela tient, ainsi que de Saussure l'a montré, à ce que cet oxygène, uni au carbone, est fixé momentanément dans le tissu végétal. C'est par le fait une dissolution d'acide carbonique que la lumière du soleil détruit en restituant le carbone à la plante et l'oxygène à l'atmosphère. Ayant déterminé ce qu'une surface donnée de feuilles émet d'oxygène à la lumière sous l'influence d'acide carbonique et de l'eau, j'ai dû chercher ce qu'une même surface de feuilles produirait de gaz acide carbonique dans l'obscurité.

#### EXPÉRIENCE DU 2 JUILLET 1864.

*Feuille de laurier-cerise dans l'air à l'obscurité.* — Une feuille pesant $2^{gr},0$, ayant une surface de 100 centimètres

carrés, est restée à l'obscurité depuis 9 heures du matin jusqu'à 1 heure après midi.

| | Air. | Acide carbonique. | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 84,58 (94) | 0,00 | 17,73 | 66,85 |
| Après l'exposition.. | 84,93 | 1,57 | 16,42 | 66,94 |
| Différences.... | +0,35 | +1,57 | −1,31 | +0,09 |

En quatre heures, à l'obscurité, la feuille a fait disparaître $1^{cc},3$ de gaz oxygène remplacé par $1^{cc},57$ de gaz acide carbonique. C'est une production de $0^{cc},004$ d'acide carbonique par centimètre carré dans une heure.

Expérience du 28 juillet 1865.

Des feuilles de laurier-rose, ayant ensemble une surface de 191 centimètres carrés, sont restées dans de l'air atmosphérique, en un lieu obscur, pendant trente et une heures, à la température de 22 degrés.

| | Air. | $CO^2$ | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,3 (95) | 0,0 | 18,3 | 69,0 |
| Après l'exposition.. | 90,3 | 19,6 | 0,0 | 70,7 |
| Différences.... | +3,0 | +19,6 | −18,3 | +1,7 |

En trente et une heures, ces feuilles ont consommé $18^{cc},3$

---

| | | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | cc | o | mm | cc |
| (94) | Air atmosphérique...... | 98,3 | 14,2 | 687,9 | 84,58 |
| | Après exposition....... | 99,7 | 14,1 | 680,8 | 84,93 |
| | Après Ka O........... | 97,3 | 15,35 | 687,8 | 83,36 |
| | Après phosphore........ | 81,5 | 14,7 | 657,8 | 66,94 |
| (95) | Air atmosphérique...... | 102,9 | 21,6 | 695,4 | 87,25 |
| | Après l'exposition...... | 105,5 | 21,8 | 700,0 | 90,00 |
| | Après phosphore....... | 106,0 | 22,0 | 699,4 | 90,28 |
| | Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 85,0 | 21,9 | 668,4 | 70,66 |

Dans la prévision de la présence d'un gaz combustible de nature à paralyser l'action absorbante du phosphore sur l'oxygène, l'on a passé dans la cloche du pyrogallate; il n'y avait pas trace d'oxygène dans le résidu.

de gaz oxygène, en produisant 19$^{cc}$,6 de gaz acide carbonique. La totalité de l'oxygène avait disparu. Cette circonstance, jointe à un accroissement de volume anormal, fait présumer qu'il y avait eu un commencement d'altération.

1 centimètre carré de surface de feuille a formé, en une heure, 00$^{cc}$,003 de gaz acide carbonique.

Expérience du 31 juillet 1865.

Une feuille de laurier-rose de 80 centimètres carrés a été placée dans l'air, à l'obscurité, pendant vingt-quatre heures, à la température de 22 degrés.

| | Air. | $CO^2$ | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 85,8 ([96]) | 0,0 | 18,0 | 67,8 |
| Après l'exposition.. | 85,5 | 8,1 | 9,6 | 67,8 |
| Différences.... | −0,3 | +8,1 | −8,4 | 0,0 |

En vingt-quatre heures, la feuille avait formé 8$^{cc}$,1 d'acide carbonique, en faisant disparaître 8$^{cc}$,4 d'oxygène.

1 centimètre carré de surface de la feuille avait produit, en une heure, 0$^{cc}$,004 de gaz acide carbonique.

Expérience du 21 aout 1864.

Une feuille de laurier-rose pesant 1$^{gr}$,13, d'une surface de 44 centimètres carrés, a été mise à l'obscurité dans de l'air atmosphérique, où elle est restée depuis 1 heure de l'après-midi jusqu'à 9 heures du matin du jour suivant. La température était de 18 degrés.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| ([96]) Air atmosphérique...... | 99,9 | 21,7 | 704,5 | 85,77 |
| Après l'exposition ...... | 99,9 | 21,2 | 701,5 | 85,54 |
| Après phosphore........ | 90,1 | 19,2 | 685,6 | 75,91 |
| Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 81,2 | 18,5 | 675,8 | 67,80 |

| | Air. | $CO^2$ | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 50,3 (97) | 0,0 | 10,5 | 39,8 |
| Après l'exposition.. | 50,1 | 2,6 | 7,7 | 39,8 |
| Différences.... | −0,2 | +2,6 | −2,8 | 0,0 |

En vingt heures, la feuille a produit $2^{cc}$,6 d'acide carbonique.

1 centimètre carré de surface de feuille a donné, en une heure, $0^{cc}$,003 de gaz acide carbonique.

Expérience du 10 septembre 1865.

Une feuille attenant à l'extrémité d'une branche de laurier-rose a été introduite, par les moyens et avec les précautions déjà mentionnés, dans une cloche contenant de l'air et placée sur la cuve à mercure.

La feuille, d'une surface de 88 centimètres carrés, est restée dans la cloche depuis 7 heures du soir jusqu'au lendemain 6 heures du matin.

L'appareil était recouvert d'un drap noir.

| | Air. | $CO^2$ | Oxygène. | Azote. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 90,7 (98) | 0,0 | 19,0 | 71,7 |
| Après l'exposition.. | 91,8 | 1,8 | 17,0 | 73,0 |
| Différences.... | +1,1 | +1,8 | −2,0 | +1,3 |

En onze heures, la feuille a formé $1^{cc}$,8 d'acide carbo-

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (97) Air atmosphérique...... | 64,7 | 18,15 | 630,1 | 50,30 |
| Après l'exposition ...... | 64,6 | 17,4 | 626,6 | 50,05 |
| Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 61,15 | 17,9 | 628,7 | 47,47 |

L'oxygène a été déduit par différence.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| (98) Air atmosphérique...... | 103,7 | 21,4 | 716,6 | 90,68 |
| Après l'exposition....... | 105,8 | 21,2 | 711,2 | 91,84 |
| Après phosphore........ | 88,0 | 21,1 | 696,0 | 74,81 |
| Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 85,0 | 19,9 | 700,5 | 73,03 |

nique en consommant 2 centimètres cubes d'oxygène. Il y a eu apparition de 1 centimètre cube de gaz azote.

On a, pour une surface de feuille de 1 centimètre carré, dans une heure, une production de $0^{cc},002$ de gaz acide carbonique.

Dans l'obscurité comme à la lumière, une feuille attenant à la plante en pleine terre s'est comportée comme une feuille détachée de l'arbuste.

Comme on devait le prévoir, à surfaces égales, dans des temps égaux, une feuille à la lumière décompose beaucoup plus d'acide carbonique qu'elle n'en forme dans l'obscurité. La différence est considérable. Dans trente et une expériences faites entre le mois de mai et le mois d'octobre, dans les circonstances les plus favorables, en fonctionnant entre 8 heures et 5 heures dans des atmosphères riches en acide carbonique, 1 décimètre carré de feuille a décomposé en une heure, en moyenne, $5^{cc},28$ de ce gaz.

Dans l'air, à l'obscurité, les cinq expériences dont je viens de présenter les résultats établiraient que les mêmes feuilles, par décimètre carré de surface et en une heure, produisent, aux dépens de leur carbone constitutionnel, $0^{cc},33$ de gaz acide carbonique en faisant disparaître $0^{cc},34$ de gaz oxygène.

En voici le résumé :

| | Par décimètre carré de surface de feuilles. Acide carbonique apparu. | Oxygène disparu. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| 2 juillet 1864 ........ | 0,39 | 0,33 |
| 28 juillet 1865 ......... | 0,33 | 0,31 |
| 31 juillet 1865......... | 0,42 | 0,44 |
| 21 août 1864 .......... | 0,30 | 0,32 |
| 10 septembre 1865...... | 0,20 | 0,21 |

Si l'on suppose que les mêmes feuilles fonctionnent à l'équinoxe dans des conditions de milieu, de température, de lumière identiques à celles où j'ai observé, on arrive

à cette conséquence, que 1 mètre carré de surface verte, comprenant les deux côtés du limbe, décomposerait en douze heures de jour 6336 centimètres cubes de gaz acide carbonique, et produirait en douze heures de nuit 396 centimètres cubes de gaz acide carbonique (99).

### DE L'ASPHYXIE DES FEUILLES.

Les feuilles placées au soleil, dans du gaz acide carbonique pur, finissent, ainsi que je l'ai montré, par se constituer une atmosphère respirable. Il n'en est plus ainsi en l'absence de la lumière : après un laps de temps plus ou moins long, les feuilles perdent leur faculté décomposante, et, malgré l'apparence de santé que leur donnent la fermeté du tissu et l'intensité de la couleur verte, elles sont mortes.

Expérience du 26 juin 1865.

I. Une feuille de laurier-cerise, ayant une surface de 72 centimètres carrés, cueillie à 9 heures, a été exposée au soleil jusqu'à 3 heures dans :

| | |
|---|---|
| | cc |
| Air atmosphérique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 56,7 (100) |
| Acide carbonique. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 28,9 |
| Total. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 85,6 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 75,4 |
| Acide carbonique restant. . . . . . . . . . . . . . . . . | 10,2 |
| » ajouté. . . . . . . . . . . . . . . . . . | 28,9 |
| » décomposé. . . . . . . . . . . . . . . | 18,7 |

(99) Le sens de la différence entre l'acide carbonique décomposé par les feuilles pendant le jour et le gaz acide carbonique formé par la même surface de feuilles pendant la nuit, a été établi, je crois, pour la première fois, dans une expérience exécutée en 1840, sur une vigne en pleine terre dont un rameau pénétrait dans un grand ballon de verre à trois tubulures, mis en relation avec un système d'appareil disposé pour doser avec une grande exactitude l'acide carbonique de l'atmosphère. Cette expérience a été décrite dans la première édition de mon *Économie rurale,* publiée en 1841; les résultats sont reproduits dans la 2e édition du même ouvrage, t. I, p. 61.

*Voir* la Note (100) page 345.

II. Une feuille similaire, cueillie le 25 à 9 heures du matin, conservée à l'obscurité dans du gaz acide carbonique jusqu'au 26 à 9 heures du matin, a été exposée ensuite au soleil jusqu'à 3 heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 69,9 (101) |
| Acide carbonique | 29,5 |
| Total | 99,4 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé.. | 71,4 |
| Acide carbonique restant | 28,0 |
| » ajouté | 29,5 |
| » décomposé | 1,5 |

La faculté décomposante avait été presque entièrement détruite.

EXPÉRIENCE DU 16 JUILLET 1865.

Une feuille de laurier, surface 58 centimètres carrés, après être restée dans l'acide carbonique, à l'obscurité, pendant soixante-douze heures, a été exposée au soleil durant neuf heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 61,9 (102) |
| Acide carbonique | 31,7 |
| Total | 93,6 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé.. | 60,0 |
| Acide carbonique restant | 33,6 |
| » ajouté | 31,7 |
| » en excès | 1,9 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (100) Acide carbonique | 41,2 | 19,2 | 571,4 | 28,94 |
| $CO^2$ + air | 101,0 | 18,9 | 688,9 | 85,63 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 90,8 | 17,7 | 676,8 | 75,36 |

*Voir* les Notes (101) et (102) page 346.

La faculté décomposante avait été complétement détruite. Il y avait eu production de 2 centimètres cubes d'acide carbonique.

### Expérience du 28 aout 1865.

Deux feuilles de laurier-rose, ayant chacune 104 centimètres carrés, cueillies le 9 août à 9 heures du matin, ont été mises dans une éprouvette contenant 120 centimètres cubes d'air atmosphérique, et fermée avec un liége. Les feuilles sont restées en cet état, à l'obscurité, jusqu'au 28, dans un lieu dont la température s'est maintenue entre 16 et 17 degrés. Les feuilles sorties de l'éprouvette, on a reconnu qu'il n'y avait plus trace d'oxygène dans l'air où elles avaient été confinées.

Le 28, une des feuilles a été exposée au soleil de 9 heures à 5 heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 67,8 [103] |
| Acide carbonique | 24,7 |
| Total | 92,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 67,1 |
| Acide carbonique restant | 25,4 |
| » ajouté | 24,7 |
| » trouvé en excès | 0,7 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | 0 | mm | cc |
| [101] Acide carbonique | 44,0 | 19,2 | 545,2 | 29,49 |
| $CO^2$ + air | 118,2 | 18,9 | 683,6 | 99,44 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 89,93 | 17,7 | 642,6 | 71,41 |
| [102] Acide carbonique | 46,6 | 18,6 | 551,5 | 31,66 |
| $CO^2$ + air | 115,0 | 22,4 | 669,1 | 93,57 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 80,0 | 22,4 | 616,5 | 59,98 |
| [103] Acide carbonique | 35,0 | 19,8 | 575,8 | 24,72 |
| $CO^2$ + air | 105,8 | 19,0 | 710,7 | 92,50 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 87,0 | 18,7 | 671,1 | 67,10 |

En raison de leur grande surface et du volume d'air limité dans lequel les deux feuilles étaient renfermées, il est hors de doute qu'elles avaient passé plusieurs jours dans une atmosphère privée d'oxygène. Leur faculté décomposante était perdue. Il y avait eu production d'acide carbonique.

EXPÉRIENCE DU 30 SEPTEMBRE 1865.

Une feuille de laurier-rose de 58 centimètres carrés, après avoir passé quarante-huit heures à l'obscurité dans du gaz acide carbonique, a été exposée au soleil pendant cinq heures dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | 68cc,1 [104] |
| Acide carbonique | 24,4 |
| Total | 92,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 70,8 |
| Acide carbonique restant | 21,7 |
| » ajouté | 24,4 |
| » décomposé | 2,7 |

EXPÉRIENCE DU 15 JUILLET 1865.

Une feuille de laurier-rose de 56 centimètres carrés, exposée au soleil dans un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique, a décomposé en neuf heures 27cc,2 de gaz acide carbonique.

Une feuille similaire cueillie en même temps a été laissée à l'obscurité, dans du gaz hydrogène, pendant vingt-quatre heures. Température, 22 à 23 degrés.

---

| | Volume. | Tempér | Pression, | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (104) Acide carbonique | 35,. | 18,0 | 562,5 | 24,40 |
| $CO^2$ + air | 107,0 | 18,2 | 702,0 | 92,5 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 86,1 | 18,0 | 666,3 | 70,8 |

Exposée ensuite au soleil, pendant neuf heures, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 56,1 [105] |
| Acide carbonique | 27,2 |
| Total | 83,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 66,0 |
| Acide carbonique restant | 17,3 |
| » ajouté | 27,2 |
| » décomposé | 9,9 |

Après avoir passé vingt-quatre heures dans le gaz hydrogène, la faculté décomposante de la feuille avait beaucoup diminué.

EXPÉRIENCE DU 19 JUILLET 1865.

Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 56 centimètres carrés, après avoir passé quatre-vingt-quatre heures dans du gaz hydrogène, à l'obscurité, à une température de 22 à 23 degrés, a été exposée au soleil dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 52,3 [106] |
| Acide carbonique | 34,9 |
| Total | 87,2 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 52,1 |
| Acide carbonique restant | 35,1 |

Il n'y a pas eu d'acide carbonique décomposé.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [105] Acide carbonique | 35,1 | 18,0 | 629,9 | 27,24 |
| $CO^2$ + air | 94,4 | 20,0 | 719,7 | 83,30 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 77,2 | 21,2 | 700,2 | 65,98 |
| [106] Acide carbonique | 48,9 | 23,2 | 588,5 | 34,90 |
| $CO^2$ + air | 104,8 | 22,8 | 684,9 | 87,25 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 68,6 | 23,4 | 626,0 | 52,05 |

EXPÉRIENCE DU 5 OCTOBRE 1865.

Une feuille de laurier-rose, ayant une surface de 70 centimètres carrés, après être restée quarante-huit heures dans du gaz hydrogène à l'obscurité, a été exposée au soleil pendant cinq heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 56,2 (107) |
| Acide carbonique | 27,6 |
| Total | 83,8 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 58,8 |
| Acide carbonique restant | 25,0 |
| » ajouté | 27,6 |
| » décomposé | 2,6 |

EXPÉRIENCE DU 27 JUILLET 1865.

I. Le 25 juillet on a mis une feuille de laurier-rose de 114 centimètres carrés dans du gaz azote où elle est restée quarante-huit heures à l'obscurité. Température, 22 à 23 degrés.

Le 27, on l'a exposée au soleil pendant dix heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 56,8 (108) |
| Acide carbonique | 17,9 |
| Total | 74,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 52,6 |
| Acide carbonique restant | 21,1 |
| » ajouté | 17,9 |
| » trouvé en excès | 4,2 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (107) Acide carbonique | 37,8 | 18,0 | 592,1 | 27,60 |
| $CO^2$ + air | 96,6 | 18,2 | 705,0 | 83,80 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 71,8 | 18,0 | 663,2 | 58,80 |

*Voir* la Note (108) page 350.

II. Le 25 juillet, on a mis une feuille de laurier-rose de 40 centimètres carrés dans du gaz hydrogène protocarboné, où elle est restée quarante-huit heures à l'obscurité. Le 27, on l'a exposée au soleil pendant dix heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 59,4 [109] |
| Acide carbonique | 18,3 |
| Total | 17,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 56,8 |
| Acide carbonique restant | 20,9 |
| » ajouté | 18,3 |
| » trouvé en excès | 2,6 |

Les feuilles, après avoir été confinées dans l'hydrogène, dans l'azote, dans l'hydrogène protocarboné, ont perdu, comme dans l'acide carbonique, leur faculté décomposante. On peut, je crois, attribuer la perte de cette faculté à ce qu'elles ont été privées pendant trop longtemps de l'oxygène qui leur est indispensable pour élaborer de l'acide carbonique par une combustion lente, en un mot pour respirer; elles ont été asphyxiées. Rien de semblable n'a lieu quand le séquestre a lieu dans une atmosphère respirable; les feuilles en sortent avec l'aptitude à fonctionner durant le jour comme elles fonctionnaient durant la nuit, produisant à la lumière de l'oxygène en présence de l'acide carbonique, et, à l'obscurité, de l'acide carbo-

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [108] Acide carbonique | 26,1 | 21,6 | 561,4 | 17,87 |
| $CO^2$ + air | 89,0 | 21,6 | 688,6 | 74,73 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 66,3 | 21,2 | 650,4 | 52,63 |
| [109] Acide carbonique | 26,5 | 21,6 | 565,4 | 18,27 |
| $CO^2$ + air | 91,9 | 21,6 | 693,2 | 77,68 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 70,6 | 21,2 | 659,0 | 56,78 |

nique en présence de l'oxygène; mais pour exercer ces deux fonctions opposées, il faut qu'elles aient conservé leur vitalité.

### ACTION DE CERTAINES VAPEURS SUR LES FEUILLES.

Des expériences, peu nombreuses à la vérité, me portent à croire qu'en général les vapeurs des huiles essentielles végétales n'ont pas une action délétère bien prononcée sur les feuilles, en tant que, par leur nature, ces huiles n'absorbent pas rapidement l'oxygène de l'atmosphère où les feuilles sont confinées. Cela se comprend jusqu'à un certain point, puisque ces substances volatiles sont élaborées par des plantes. A la lumière, l'essence de térébenthine atténue, sans la faire disparaître complétement, la faculté décomposante des feuilles de laurier.

#### Expérience du 16 octobre 1864.

I. Une feuille de laurier-cerise, présentant une superficie de 96 centimètres carrés (les deux côtés du limbe), a été exposée au soleil pendant dix heures dans une atmosphère formée d'acide carbonique et d'hydrogène :

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Hydrogène. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 84,9 (110) | 29,3 | 0,0 | 55,5 |
| Après l'exposition... | 85,0 | 1,9 | 27,7 | 55,3 |
| Différences.... | +0,1 | −27,4 | +27,7 | −0,2 |

II. Une feuille prise au même instant, ayant la même surface, a été exposée au soleil pendant dix heures dans un semblable mélange. La seule différence, c'est qu'une fois la feuille introduite, on a fait passer dans l'appareil quel-

(110) Les mesures relatives à cette expérience ont été données précédemment.

ques gouttes d'essence de térébenthine afin que l'atmosphère fût saturée de la vapeur de l'huile essentielle.

| | Gaz. | Acide carbonique. | Oxygène. | Hydrogène. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| Avant l'exposition.. | 87,7 | 29,5 | 0,0 | 58,2 (111) |
| Après l'exposition.. | 87,0 | 11,0 | 18,0 | 58,9 |
| Différences.... | −0,7 | −18,5 | +18,0 | −0,3 |

Bien que la vapeur d'essence n'ait pas empêché la décomposition de l'acide carbonique, cette vapeur paraît néanmoins avoir été nuisible, puisque, de deux feuilles exactement semblables, exposées aux mêmes intensités de lumière et de température, celle qui a fonctionné sous l'influence de la térébenthine a décomposé un tiers en moins d'acide carbonique.

Si les vapeurs des huiles essentielles et végétales ne sont pas absolument délétères pour les feuilles, il n'en est pas ainsi de la vapeur du mercure. Depuis Spallanzani, c'est une tradition en physiologie qu'il est indispensable de soustraire aux émanations de ce métal les êtres organisés que l'on soumet à l'expérience dans des atmosphères confinées; mais j'avoue qu'avant d'avoir observé les faits que je vais exposer, j'étais loin de me douter qu'à la température ordinaire la vapeur mercurielle, dont la tension est si faible, pût exercer une action aussi marquée sur les plantes.

Pour constater les effets d'un agent qui échappe à nos sens et dont l'existence est présumée par la seule notion de la source d'où il peut émaner, il faut naturellement pro-

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (111) Acide carbonique....... | 39,9 | 10,8 | 584,2 | 29,50 |
| $CO^2$ + hydrogène...... | 99,0 | 10,4 | 698,6 | 87,66 |
| Après l'exposition....... | 98,85 | 11,45 | 696,7 | 86,96 |
| Après l'absorption de l'acide carbonique....... | 87,9 | 11,45 | 684,35 | 75,96 |
| Après l'absorption de l'oxygène........... | 69,55 | 9,0 | 654,25 | 57,93 |

céder par la voie des observations comparées; c'est ce que j'ai fait, et c'est ce qui excusera les détails dans lesquels je dois entrer.

Plusieurs feuilles de laurier-rose de 35 à 40 centimètres carrés, présentant par conséquent une surface totale de 70 à 80 centimètres carrés, cueillies au même moment sur la même branche, ont été l'objet des expériences suivantes.

I. Comme terme de comparaison, une feuille a été exposée au soleil pendant cinq heures, aussitôt qu'elle fut détachée de l'arbuste, dans :

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 60,4 (112) |
| Acide carbonique | 32,7 |
| Total | 93,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 82,9 |
| Acide carbonique restant | 10,2 |
| » ajouté | 32,7 |
| » décomposé | 22,5 |

II. Une des feuilles avait été placée à l'obscurité sur la cuve à mercure, sous une cloche contenant 300 centimètres cubes d'air; par son extrémité inférieure, elle plongeait de 2 centimètres dans le métal. On l'a laissée dans cette situation pendant trente-huit heures durant lesquelles on renouvela trois fois l'air de la cloche; ensuite elle fut exposée au soleil pendant cinq heures dans :

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (112) Acide carbonique | 45,0 | 19,4 | 690,7 | 32,67 |
| $CO^2$ + air | 107,9 | 20,4 | 704,7 | 93,11 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 96,8 | 20,4 | 699,4 | 82,89 |

| | |
|---|---|
| Air atmosphérique | cc 58,5 (113) |
| Acide carbonique | 33,6 |
| Total | 92,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. | 57,9 |
| Acide carbonique restant | 34,2 |
| » ajouté | 33,6 |
| » excédant | 0,6 |

Cette feuille avait perdu sa faculté décomposante.

III. Deux autres feuilles furent placées sous une cloche pleine d'air posée sur le mercure, exactement dans la situation où s'était trouvée la feuille dans l'expérience précédente. L'air de la cloche fut aussi renouvelé trois fois. Les feuilles, après avoir passé trente-huit heures à l'obscurité à la température de 20°, 2, ont été chacune séparément exposées au soleil pendant cinq heures dans :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Air atmosphérique | cc 65,4 (114) | cc 69,2 (115) |
| Acide carbonique | 27,7 | 24,5 |
| Total | 93,1 | 93,7 |
| Après l'expos., l'acide carb. absorbé. | 64,1 | 69,1 |
| Acide carbonique restant | 29,0 | 24,6 |
| » ajouté | 27,7 | 24,5 |
| » trouvé en excès | 1,3 | 0,1 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (113) Acide carbonique | 46,1 | 19,4 | 592,7 | 33,57 |
| $CO^2$ + air | 106,6 | 20,4 | 705,8 | 92,14 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 73,2 | 20,4 | 646,4 | 57,93 |
| (114) Acide carbonique | 38,9 | 18,5 | 578,5 | 27,73 |
| $CO^2$ + air | 108,2 | 20,2 | 702,0 | 93,10 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 80,0 | 20,2 | 654,0 | 64,10 |

*Voir* la Note (115) page 355.

Les deux feuilles avaient perdu leur faculté décomposante; il s'était formé un peu d'acide carbonique. J'étais assez disposé à attribuer l'effet constaté à cette circonstance, qu'une des extrémités des feuilles touchait le mercure. J'adoptai, en conséquence, une disposition qui permît d'éviter tout contact avec le métal.

IV. Une feuille fixée par son pétiole à un fil de platine fut introduite dans une cloche pleine d'air. L'extrémité inférieure de la feuille se trouvait à 3 centimètres au-dessus de la surface du mercure. La cloche avait une capacité de 130 centimètres cubes; l'air qu'elle renfermait fut renouvelé trois fois dans les quarante-six heures que la feuille passa à l'obscurité, à la température de 18°,2, et après lesquelles on l'exposa au soleil durant cinq heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 57,9 [116] |
| Acide carbonique | 31,8 |
| Total | 89,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 61,7 |
| Acide carbonique restant | 28,0 |
| » ajouté | 31,8 |
| » décomposé | 3,8 |

Avec la disposition adoptée dans cette expérience, la faculté décomposante n'a pas entièrement disparu; elle

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [115] Acide carbonique | 35,0 | 18,5 | 567,7 | 24,50 |
| $CO^2$ + air | 108,9 | 20,2 | 701,8 | 93,70 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 84,9 | 20,2 | 663,6 | 69,10 |
| [116] Acide carbonique | 42,6 | 18,0 | 605,0 | 31,8 |
| $CO^2$ + air | 101,8 | 18,2 | 715,6 | 89,7 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 74,8 | 18,0 | 668,8 | 61,7 |

a cependant été fortement atténuée, puisque, ainsi qu'on va le voir, la feuille, si elle n'avait pas passé quarante-six heures dans de l'air confiné sur le mercure, aurait très-probablement décomposé 22 à 25 centimètres cubes de gaz acide carbonique.

V. Afin de bien établir que la perte de la faculté décomposante ne dépendait pas uniquement du fait de la séquestration des feuilles de laurier, j'ai cru devoir m'assurer une fois de plus que les feuilles maintenues dans de l'air atmosphérique confiné conservent intacte cette faculté.

Le jour où l'on cueillit des feuilles pour cette série d'expériences, on en introduisit deux dans un flacon bouchant à l'émeri, d'une capacité de 200 centimètres cubes; elles y restèrent quarante-six heures à l'obscurité; l'air du flacon fut renouvelé trois fois. Une de ces feuilles a été exposée au soleil pendant cinq heures dans :

| | cc |
|---|---|
| Air atmosphérique | 64,7 (117) |
| Acide carbonique | 26,4 |
| Total | 91,1 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 90,1 |
| Acide carbonique restant | 1,0 |
| » ajouté | 26,4 |
| » décomposé | 25,4 |

Ainsi, les feuilles confinées dans de l'air, sous une cloche posée sur le mercure, perdirent la faculté de décomposer l'acide carbonique quand on les exposa à la lumière. Celles que l'on avait conservées dans de l'air enfermé dans un

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (117) Acide carbonique | 37,0 | 18,4 | 578,1 | 26,37 |
| $CO^2$ + air | 105,7 | 19,9 | 702,9 | 91,12 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 103,9 | 19,8 | 706,5 | 90,06 |

flacon, pendant un temps égal et à la même température, conservèrent cette faculté. Je ne vois d'autre explication à donner de ces faits que l'influence exercée par la vapeur de mercure; et ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'effet délétère de la vapeur métallique paraît se manifester surtout sur le principe, ou, si l'on veut, sur l'organe qui détermine la décomposition du gaz acide carbonique par les parties vertes des végétaux. Du moins, j'ai constaté maintes fois qu'une feuille maintenue à l'obscurité dans de l'air en contact avec le mercure transforme l'oxygène en acide carbonique comme une feuille similaire placée dans de l'air qui n'est pas superposé à ce métal.

On pourrait croire aussi qu'à la lumière la vapeur mercurielle n'exerce aucun effet sur la végétation. Ce serait, je crois, une illusion. Il est vrai qu'une feuille exposée au soleil dans un mélange gazeux reposant sur du mercure décompose immédiatement l'acide carbonique contenu dans ce mélange, et que la décomposition une fois commencée continue sans interruption; mais cela paraît tenir à cette circonstance, que la vapeur aqueuse émanant de la feuille dépose, en se condensant, d'abord une rosée, puis une mince couche d'eau à la surface du métal; l'atmosphère confinée, n'étant plus en contact avec le mercure, est soustraite à son influence. La condensation de la vapeur aqueuse a lieu d'autant plus rapidement que la masse du métal est considérable par rapport à celle du volume gazeux qu'elle supporte, et que par cela même il faudrait un temps très-long pour qu'elle se mît en équilibre de température avec l'air ambiant. En un mot, le mercure agit comme un puissant réfrigérant. Sans la couche d'eau dont le mercure est recouvert presque instantanément, la vapeur de ce métal agirait probablement sur les feuilles tout aussi défavorablement à la lumière qu'elle a agi à l'obscurité dans les expériences que j'ai décrites.

ACTION DÉLÉTÈRE QUE LA VAPEUR ÉMANANT DU MERCURE EXERCE SUR LES PLANTES.

On vient de voir avec quelle promptitude, avec quelle énergie la vapeur émise par le mercure, à la température ordinaire, atteint les parties vertes en leur enlevant la faculté de décomposer le gaz acide carbonique lorsqu'elles sont exposées au soleil. Des feuilles placées au-dessus du mercure, dans une cloche contenant 300 centimètres cubes d'air que l'on renouvelait trois fois en trente-huit heures, perdirent complétement cette faculté, tandis que des feuilles semblables, maintenues dans un égal volume d'air enfermé dans un flacon et qu'on ne renouvelait qu'avec une extrême lenteur, possédaient encore leur vitalité quatorze jours après.

Les faits que j'ai rapportés justifient donc pleinement cette recommandation des physiologistes : de ne jamais exposer aux émanations mercurielles les êtres organisés maintenus dans une atmosphère confinée. Ainsi, Spallanzani, dans ses belles recherches sur la respiration des animaux inférieurs, posait un opercule de verre sur le mercure pour en empêcher le contact avec le sujet de l'observation. Ainsi, Théodore de Saussure, dans des expériences sur la végétation des pervenches, avait soin de couvrir le mercure d'une couche d'eau, afin que l'atmosphère ne reposât pas immédiatement sur ce métal.

A ma connaissance, les premières notions relatives à l'*action du mercure sur la vie végétale* seraient dues à une réunion de savants hollandais : Deiman, Paats, Van Troostwyck et Lauwerenburgh ; elles furent connues en France en 1797 par une lettre adressée à Van Mons, et que je reproduirai à peu près textuellement [118].

---

[118] Extrait d'une Lettre du citoyen Lauwerenburgh à Van Mons (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XXII, p. 122).

« *Expérience* 1^re^. — On a placé sous une cloche de » 12 pouces de hauteur et de 6 de diamètre, sur l'eau, une » plante de fève de marais, venue en terre, et à côté de » cette plante une bouteille de 1 pouce de diamètre remplie » de mercure.

» *Expérience* 2.— Une plante de menthe frisée, avec sa » racine, mise dans l'eau, fut placée sous une cloche de » 8 pouces de hauteur et de 2 $\frac{1}{4}$ pouces de diamètre, avec » du mercure.

» *Expérience* 3. — On répéta l'expérience précédente » avec la différence que la cloche, au lieu d'être placée sur » l'eau, fut posée sur une table, sur des rouelles de liége.

» *Expérience* 4. — Mêmes dispositions que celles adoptées dans l'expérience 2, avec la différence que des mor» ceaux d'or en feuille furent suspendus dans la cloche.

» *Expérience* 5. — On posa une bouteille pleine de » mercure à côté d'une jeune plante de *Spiræa salicifolia*, » attachée à la racine mère, et on couvrit le tout d'une » cloche.

» *Expérience* 6.— On refit l'expérience 2, en attachant » un peu de soufre aux parois intérieures de la cloche.

» *Expérience* 7. — Mêmes dispositions que dans l'ex» périence 2. On couvrit seulement le mercure d'un peu » d'eau. »

Voici maintenant les faits constatés :

« Dans les cinq premières observations, les feuilles et » les tiges furent couvertes de taches noires le troisième » jour de l'installation des appareils; et le quatrième, le » cinquième, au plus tard le sixième jour, les plantes étaient » entièrement noires.

» La menthe, dans l'expérience 6, est restée intacte, ce » qui prouve que le soufre enchaîne les mauvais effets du » mercure.

» Dans l'expérience 7, l'action du mercure a été nulle, à » cause de l'eau qui le couvrait.

» En outre, il fut reconnu « que le mercure ne nuit en » aucune manière aux plantes lorsqu'il est mêlé avec la » terre, avec l'eau, ou lorsqu'il est en contact avec les ra- » cines. »

L'oxyde de mercure n'a pas cette innocuité. « Mis en contact avec la racine, il est mortel pour la plante; mais cet oxyde n'exerce plus la même action lorsqu'il est placé, comme on avait placé le mercure métallique, à côté de la plante; une menthe dans cette situation n'éprouva aucune altération. »

En résumé, des plants de fève, de menthe, de *Spirœa salicifolia*, maintenus dans un volume d'air limité, en relation avec du mercure, ont noirci et sont morts en quelques jours; tandis que ces plantes ont vécu dans les mêmes conditions, lorsque, à côté du mercure, on avait placé du soufre. Ce fait de l'action préservatrice que le métalloïde exercerait à distance est des plus curieux, et j'avoue que le désir de le contrôler est entré pour beaucoup dans la résolution que je pris de répéter, en les variant, les observations des chimistes hollandais.

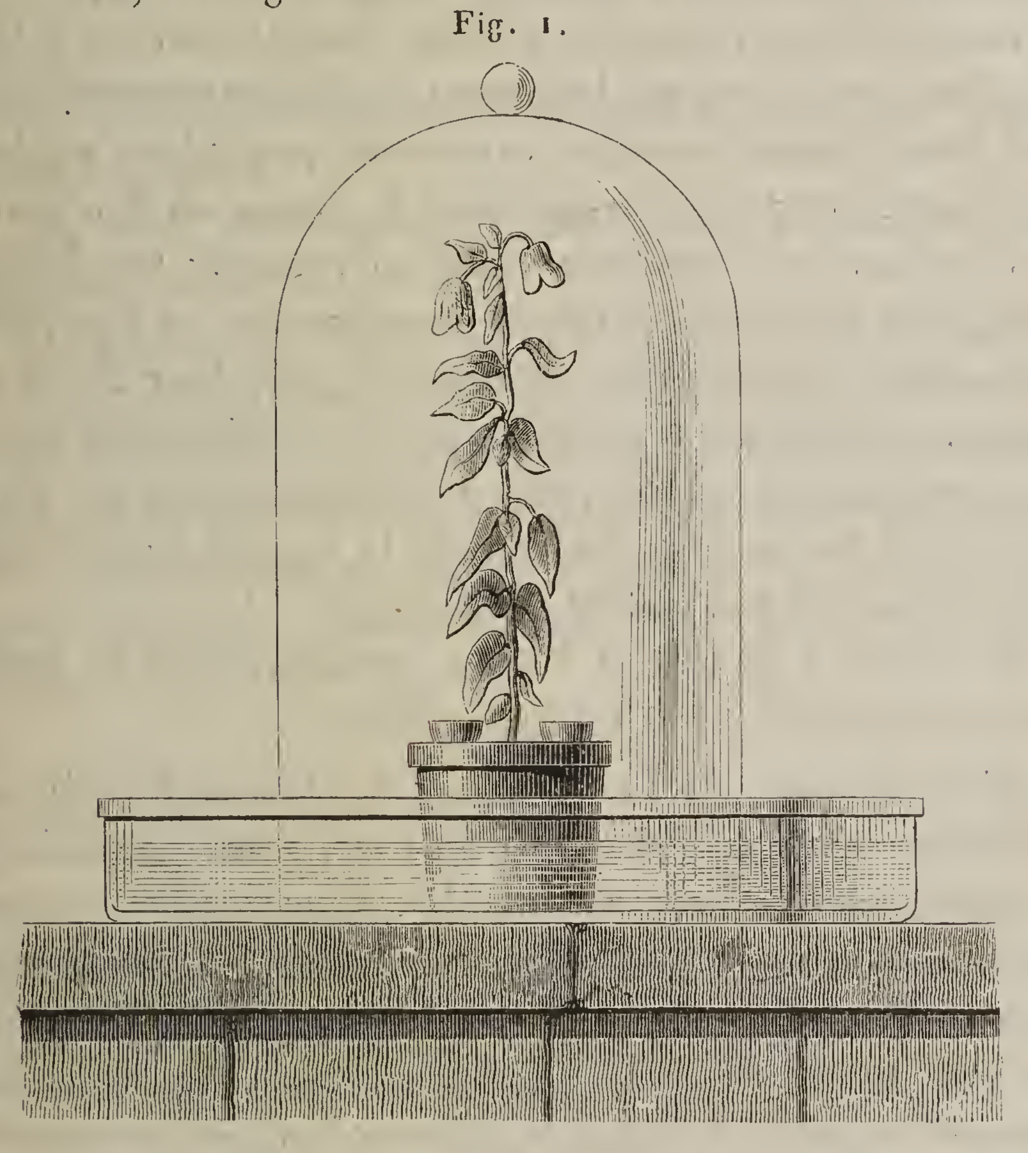
*Expérience* 1^re^. — Le 16 juillet 1866, à 8 heures du soir, on mit sous des cloches de verre, contenant 8 litres d'air et reposant sur l'eau, deux *pétunias* venus en pot, portant chacun sept feuilles, quelques folioles et deux fleurs.

L'un des *pétunias* fut soumis à l'action mercurielle; sur la terre, de chaque côté de la tige, on avait posé une capsule remplie de mercure; le métal présentait à l'atmosphère une surface de 36 centimètres carrés. Les cloches furent placées dans un jardin, et, pour atténuer la chaleur du soleil, on blanchit à la craie les parois tournées vers le midi (*fig.* 1).

Le 17 juillet, à 6 heures du matin, dix heures après l'installation, les feuilles paraissaient ternes.

A 2 heures de l'après-midi, le thermomètre marquait, à l'ombre, 31 degrés.

Fig. 1.



Le 18 juillet, à 6 heures du matin, une des feuilles, la plus rapprochée du mercure, était flétrie et couverte de taches noires. On remarquait aussi quelques taches grises sur les autres feuilles.

A 2 heures, à l'ombre, le thermomètre indiquait 29 degrés.

Le 19 juillet, à 6 heures du matin, les feuilles occupant le bas de la tige étaient entièrement flétries, noires et pendantes. Celles situées plus haut, moins rapprochées du mercure, étaient remplies de taches; leur pétiole fléchissait.

Les fleurs ne paraissaient pas avoir souffert.

A 7 heures du soir, le thermomètre marquait 23 degrés.

Le 20 juillet, à 6 heures du matin, la tige penchait; quelques feuilles naissantes placées vers le haut n'avaient pas noirci; mais elles étaient pâles, étiolées.

Le 21 juillet, toutes les feuilles étaient mortes, à l'exception d'un très-petit bourgeon feuillu terminant la tige. Les fleurs étaient tombées sans avoir perdu leur couleur.

L'autre *pétunia*, enfermé sous la cloche où il n'y avait pas de mercure, conserva toute sa vigueur; ses feuilles, d'un beau vert, étaient restées translucides, la tige rigide, et les fleurs qu'elle portait avaient gardé leur fraicheur. Ainsi, le *pétunia* a perdu toutes ses feuilles en restant enfermé pendant quatre-vingt-deux heures dans une atmosphère où du mercure émettait de la vapeur à une température qui n'a pas excédé 31 degrés.

Il restait à apprécier l'action préservatrice du soufre, signalée par les chimistes hollandais.

*Expérience* 2. — Le 22 juillet, à 4 heures du soir, on a introduit sous des cloches de verre, d'une capacité de 10 litres, deux plants de menthe. Sur la terre contenue dans les pots était posée une capsule remplie de mercure, et à côté une éprouvette pleine du même métal dont l'ouverture atteignait le sommet des cloches. Cette dernière disposition avait été adoptée afin que la vapeur mercurielle se développât à la fois dans le bas et dans le haut de l'air confiné. Dans chaque appareil la surface totale du mercure était de 40 centimètres carrés.

A la paroi intérieure de l'une des cloches MS, on avait fait adhérer de la fleur de soufre sur une superficie d'environ 1 décimètre carré. Dans l'autre cloche M', il n'y avait pas de soufre.

Le 23 juillet, à 8 heures du matin, c'est-à-dire seize heures après l'installation, la menthe de la cloche M' était fortement atteinte. Ses feuilles, pour la plupart, avaient une couleur gris foncé.

A 3 heures, la température était de 24 degrés.

Le 24 juillet, à midi, toutes les feuilles étaient noires et pendantes. Le thermomètre marquait 25 degrés.

Le 26 juillet, à midi, les feuilles étaient mortes, desséchées.

Le ciel était couvert, le thermomètre indiquait seulement 16 degrés.

En moins de cinquante-deux heures, les feuilles de la menthe avaient été détruites.

Le résultat constaté dans la cloche MS, où le mercure et le soufre se trouvaient en présence, fut bien différent.

Le 26 juillet, les feuilles étaient aussi belles, aussi fraîches qu'au moment où le plant de menthe avait été mis dans l'atmosphère confinée. J'ajouterai que douze jours après, le 7 août, l'état de la plante était tout aussi satisfaisant.

Des résultats semblables ont été obtenus avec des rameaux de pêcher, avec du lin. Dans l'air reposant sur le mercure, les feuilles, en quelques jours, quelquefois en quelques heures, se couvraient de taches, et constamment la présence du soufre a empêché la vapeur mercurielle de produire son effet.

La faculté préservatrice du soufre se trouvait donc parfaitement établie. Néanmoins, il était intéressant de s'assurer qu'une plante que l'on soufrerait, par le procédé usité pour garantir la vigne de l'oïdium, résisterait à la vapeur du mercure.

Un plant de menthe fut légèrement saupoudré avec de la fleur de soufre, pendant que ses feuilles étaient encore humectées par la rosée, puis enfermé sous une grande cloche de verre pleine d'air, reposant sur du mercure. Quinze jours après, les feuilles n'avaient pas subi d'altération.

Ces résultats confirment les faits constatés par les chimistes hollandais : l'action délétère exercée sur les végé-

taux par la vapeur émanant du mercure à une température très-peu élevée, et la faculté que possède le soufre d'empêcher, par sa seule présence, les effets de cette vapeur. Il restait à préciser le rôle du soufre dans cette circonstance. La netteté, le brillant que le mercure conserva dans toutes les expériences excluaient l'idée qu'une pellicule de sulfure déposée à sa surface pût être un obstacle à l'évaporation. Le phénomène s'accomplit nécessairement dans l'air dont la plante est environnée, entre des quantités de matières que l'on envisagera comme impondérables, si l'on considère quelle est la faiblesse des forces élastiques des vapeurs du métal et du métalloïde; en réalité, il ne se manifeste que par ses effets : les feuilles noircissent et meurent quand elles sont enfermées dans une atmosphère touchant à du mercure; elles résistent, gardent toute leur vigueur quand elles sont placées dans une atmosphère touchant à la fois à du mercure et à du soufre. On ne voit rien autre chose, et la seule conclusion qu'il soit rigoureusement permis de tirer est celle formulée par Deiman, Paats, Van Troostwyck et Lauwerenburgh, que *le soufre enchaîne les mauvais effets du mercure.*

Qu'à la température modérée à laquelle les plantes vivent le mercure émette de la vapeur, c'est ce que Faraday a mis hors de doute en maintenant au-dessus de ce métal une feuille d'or battu. En six semaines, en un lieu froid et obscur, l'or devint blanc par l'amalgame formé à sa superficie ([119]). Les chimistes hollandais avaient fait, sans succès il est vrai, l'expérience instituée vingt-cinq ans plus tard par l'illustre physicien anglais. Dans leur quatrième observation, on aura remarqué qu'ils suspendirent des morceaux d'or en feuille sous une cloche où il y avait du mercure à côté d'un plant de menthe. Était-ce pour voir si l'or protégerait la plante en absorbant la vapeur mercu-

---

([119]) FARADAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 77.

rielle? ou bien était-ce pour accuser la présence de cette vapeur? Lauwerenburgh, dans sa lettre à Van Mons, ne s'explique pas; il ne fait aucune mention d'un changement survenu dans la couleur de l'or. Je montrerai bientôt que la durée de l'observation n'avait pas été suffisante pour apercevoir la moindre modification; l'action délétère du mercure fut très-prononcée; la plante succomba le cinquième jour, et ce que l'on peut déduire de cette expérience, c'est qu'une feuille de menthe est un réactif bien autrement sensible qu'une feuille d'or, pour déceler dans l'air la plus infime quantité de mercure.

Pour rechercher comment le soufre annule l'effet du mercure, j'ai dû d'abord apprécier ce que l'on pourrait nommer l'énergie de la vapeur développée par ce métal dans les conditions de température où se trouvaient les plantes placées sous les cloches.

Le 8 *août*, on suspendit deux lames d'or pur au-dessus du mercure. Dans une éprouvette n° 1 (*fig.* 2), l'extrémité inférieure de la lame se trouvait à 80 millimètres de

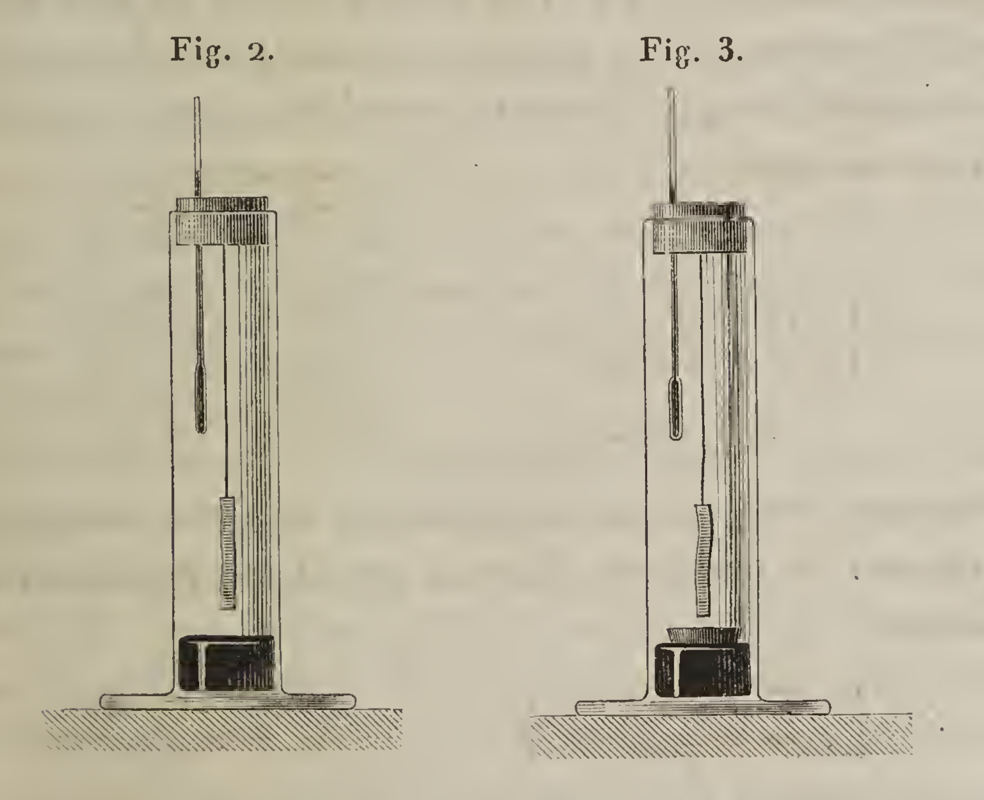


Fig. 2. Fig. 3.

la surface du mercure; dans une éprouvette n° 2 (*fig.* 3), la distance n'était que de 15 millimètres.

Les éprouvettes, munies d'un thermomètre à l'intérieur, fermées par un liége, furent exposées au midi.

13 *août*. Le ciel ayant été couvert, le temps pluvieux, l'air confiné se maintint entre 14 et 20 degrés. L'aspect des lames n'avait pas changé ; comme dans l'expérience des chimistes hollandais, rien n'indiquait une formation d'amalgame. Cependant la balance montra que l'or avait fixé du mercure.

| | Poids des lames. | |
|---|---|---|
| | Nº 1. | Nº 2. |
| | gr | gr |
| Le 8 août.......... | 0,255 | 0,234 |
| Le 13 août......... | 0,256 | 0,236 |
| Mercure fixé..... | 0,001 | 0,002 |

3 *septembre*. Depuis le 13 août, il avait plu fréquemment. La température se maintint le plus ordinairement entre 18 et 21 degrés; elle montait à 25 et même à 28 degrés quand il y avait du soleil. La lame d'or nº 1, placée à 80 millimètres du mercure, était un peu terne, surtout à la partie inférieure. La lame nº 2, placée à 15 millimètres, était blanchâtre; à la loupe, on distinguait de nombreux points gris, irrégulièrement disséminés, n'ayant aucun reflet métallique.

| | Poids des lames. | |
|---|---|---|
| | Nº 1. | Nº 2. |
| | gr | gr |
| Le 13 août......... | 0,256 | 0,236 |
| Le 3 septembre...... | 0,258 | 0,247 |
| Mercure fixé..... | 0,002 | 0,011 |

Comme contrôle, on chauffa les lames au rouge pour en chasser le mercure; chacune reprit son poids initial du 8 août :

| | gr |
|---|---|
| Le nº 1 pesa.................. | 0,255 |
| Le nº 2 pesa.................. | 0,234 |

L'influence de la distance des lames d'or à la surface du mercure est évidente, ce qu'expliquent, au reste, la forte

densité de la vapeur mercurielle et la lenteur de sa diffusion dans l'air.

A la lame d'or on substitua, dans l'une des éprouvettes, une lame d'argent pur, polie, longue de 69 millimètres et de 11 millimètres de largeur ; elle pesait $0^{gr},655$; son extrémité fut maintenue à 5 millimètres de la surface du mercure. La température varia de 14 à 28 degrés depuis le 3 septembre jusqu'au 3 novembre. Quand on le retira de l'éprouvette, l'argent présentait à la loupe un enduit grisâtre n'ayant rien de métallique : on aurait pu croire à une oxydation.

| | |
|---|---|
| Le 3 novembre la lame pesa...... | $0^{gr},665$ |
| Le 3 septembre, elle avait pesé.... | 0,655 |
| Mercure fixé............... | 0,010 |

Chauffée au rouge, la lame reprit son poids initial de $0^{gr},655$, mais, après la volatilisation du mercure, elle était mate, le poli avait disparu.

A une température inférieure à 14 degrés, l'effet de la vapeur mercurielle sur l'or n'a plus été aussi facilement appréciable. Des lames de ce métal de 7 à 8 centimètres carrés, suspendues à 1 centimètre au-dessus du mercure, dans une éprouvette fermée, depuis le 29 décembre 1866 jusqu'au 23 janvier 1867, dans un lieu où le thermomètre a indiqué de 4 à 7 degrés, ont conservé leur brillant et n'ont plus augmenté en poids.

Dans la même situation, pendant le même temps, mais à la température de 10 et 16 degrés, les lames d'or acquirent de $0^{gr},001$ à $0^{gr},002$.

Que l'air en relation avec le mercure renferme de la vapeur de ce métal, cela est hors de doute; mais, pour comprendre comment il arrive que le soufre en neutralise les effets, on est bien obligé d'admettre qu'à la température ordinaire il émet de la vapeur qui transforme le mercure volatilisé en sulfure n'exerçant pas d'action délétère sur les

plantes. Toutefois, c'est là une simple supposition d'autant plus difficile à justifier que la combinaison des deux vapeurs ayant lieu entre des proportions à peu près impondérables, elle échappe par cela même à nos sens. Ce que l'on est uniquement en droit d'affirmer, c'est qu'en présence du soufre il n'y a plus de mercure libre dans l'atmosphère, puisque la végétation n'en ressent plus les effets. On aura d'ailleurs une idée de ce que peuvent être les minimes quantités de mercure et de soufre réagissant dans cette circonstance, en se reportant aux forces élastiques des vapeurs de ces corps à diverses températures déterminées par M. Regnault.

| Températures. | Force élastique de la vapeur du mercure exprimée en millimètres de mercure. |
|---|---|
| | mm |
| 0° | 0,020 |
| 10 | 0,027 |
| 20 | 0,037 |
| 30 | 0,053 |
| 40 | 0,077 |
| 50 | 0,1120 |
| 60 | 0,1643 |
| 70 | 0,2410 |
| 80 | 0,3528 |
| 90 | 0,5142 |
| 100 | 0,7455 |
| 110 | 1,0734 |

| Températures. | Force élastique de la vapeur du soufre exprimée en millimètres de mercure. |
|---|---|
| ° | mm |
| 68,54 | 0,20 |
| 121,02 | 1,28 |
| 139,19 | 1,33 |
| 187,85 | 2,05 |

La température des atmosphères dans lesquelles les plantes ont été confinées s'étant maintenue entre 12 et 30 degrés, la force élastique de la vapeur émanant du mer-

cure n'a guère dépassé $0^{mm},04$. La force élastique de la vapeur émanant du soufre a dû être plus faible encore. Il n'est donc pas étonnant qu'on ne voie rien se passer dans les appareils, si ce n'est que le végétal meurt quand il est exposé uniquement à l'action de la vapeur mercurielle, et que, tout au contraire, le végétal résiste lorsque, dans l'atmosphère qui l'environne, il se développe à la fois de la vapeur de mercure et de la vapeur de soufre. Toutefois, je vais peut-être trop loin en disant que l'on ne voit rien autre chose; j'ai remarqué que la fleur de soufre, introduite pour protéger la plante, prend à sa surface une teinte terne fort peu prononcée d'abord, mais acquérant plus d'intensité avec le temps. C'est ainsi qu'en un mois le soufre avait pris un aspect terreux, d'un gris sale, tandis que la surface du mercure conservait tout son brillant. Nul doute que ce changement de couleur ne provienne d'une trace de sulfure; mais, si ce sulfure se formait uniquement au contact du soufre, s'il ne s'en formait pas aussi dans l'air par l'union des deux vapeurs, on ne comprendrait pas comment la plante, dans une atmosphère mercurielle, serait protégée par la présence du soufre; or, puisque la protection a lieu, la vapeur du soufre intervient nécessairement, bien que, à une basse température, sa tension soit si faible, qu'il devient à peu près impossible de reconnaître du soufre dans l'air. On en jugera par le résultat de l'expérience que je vais rapporter.

Le 23 août, on suspendit une lame d'argent pur et poli, de 7 centimètres carrés, dans une éprouvette où il y avait de la fleur de soufre. Un mois après, l'argent avec une teinte brune à peine visible, et la quantité de sulfure déposée sur les deux limbes de la lame ayant ensemble 14 centimètres carrés était si minime, qu'une balance trébuchant à $\frac{1}{5}$ de milligramme n'accusa aucune augmentation de poids. La coloration de l'argent était-elle réellement due à une sulfuration et non à une oxydation déterminée par une produc-

tion d'ozone que le soufre aurait provoquée? Il était d'autant plus opportun de s'en assurer que l'ozone pouvait oxyder le mercure en vapeur, et que l'oxyde de mercure n'exerce pas sur les feuilles l'effet destructif occasionné par le métal. Or, le soufre que l'on suspend dans un vase plein d'air ne ternit pas le mercure occupant le fond de ce vase, ce qui arriverait infailliblement si l'air superposé au métal renfermait de l'ozone. Enfin un papier ozonométrique d'une grande sensibilité, préparé par M. Houzeau, est resté suspendu pendant plusieurs jours dans une éprouvette contenant de la fleur de soufre sans subir le moindre changement de teinte. Il est par conséquent vraisemblable que la couleur brune acquise par l'argent ne provenait pas d'une oxydation.

Cependant, pour qu'une plante échappe à l'action toxique du mercure, il est indispensable que, dans l'atmosphère où elle se trouve confinée, il y ait une intervention incessante de la vapeur de soufre, pour neutraliser entièrement la vapeur mercurielle; la plus minime proportion de cette vapeur restée libre agirait immédiatement sur les feuilles. Cette condition est remplie d'autant plus sûrement que, pour la saturation, il n'est pas nécessaire que la vapeur du soufre soit égale, en volume, à la vapeur métallique.

D'après M. Dumas, les densités des deux vapeurs diffèrent peu. A zéro, sous la pression de $0^m,76$ :

| | |
|---|---|
| La densité de la vapeur de soufre est. | 6,65 |
| La densité de la vapeur de mercure. . | 6,97 |
| L'équivalent du soufre est. . . . . . . . . | 200 |
| L'équivalent du mercure est. . . . . . . . | 1250 |

Le sulfure de mercure étant HgS, il s'ensuit que 1 volume de vapeur de soufre suffit pour sulfurer environ 6 volumes de vapeur de mercure. C'est ce qui explique comment le soufre, malgré le peu de tension de sa vapeur, protége

un végétal placé dans une atmosphère mercurielle. Dans de l'air en contact avec du mercure et du soufre, les vapeurs émanant de ces corps doivent donc, aussitôt qu'elles se rencontrent, constituer du sulfure de mercure, et, d'après les raisons que j'ai exposées, il parait certain que la vapeur de soufre domine dans l'atmosphère confinée. Mais c'est là, je le répète encore, un phénomène occulte; on n'aperçoit pas dans l'air la formation du sulfure; le seul indice de son apparition est un léger changement de nuance dans la couleur du soufre.

J'ai pensé que l'on rendrait manifeste la sulfuration du mercure en vapeur par le soufre en vapeur, en opérant à une température suffisamment élevée, afin d'augmenter la tension de ces vapeurs, en plaçant, comme je l'ai fait, les appareils dans une étuve chauffée entre 60 et 80 degrés.

Sur du mercure, dans un vase clos par un disque de verre, on a laissé flotter une capsule contenant de la fleur de soufre. Vingt-quatre heures après, la surface du soufre était noire; en deux ou trois semaines, la totalité avait pris la même teinte. La substance noire était bien un sulfure de mercure, car en la chauffant dans un tube effilé, à l'abri de l'accès de l'air, il passa d'abord un peu de soufre dans la partie froide du tube, et bientôt après on vit apparaître l'anneau brillant noir-brun caractérisant le cinabre.

Le soufre en morceaux, dans une atmosphère où il y a de la vapeur mercurielle, s'est comporté comme la fleur de soufre. Un cylindre de soufre commence par être couvert de taches grisâtres, puis, huit à dix jours après, sa surface prend l'aspect de la fonte de fer; elle est enduite de sulfure de mercure très-adhérent, ne tachant pas les doigts et résistant au frottement.

Dans ces expériences on a eu la preuve qu'il y a production de sulfure de mercure au sein même de l'atmosphère, par ce fait que du sulfure était fixé fortement aux parois des vases et à une distance relativement considérable des

points où se trouvaient le soufre et le mercure. Ce dépôt de cinabre sur le verre des appareils s'est probablement formé pendant les instants de refroidissement.

Pour constater s'il y avait de la vapeur mercurielle libre dans de l'air reposant à la fois sur du mercure et sur du soufre, on a institué l'expérience que je vais décrire :

Une lame polie d'or pur de 6 centimètres carrés a été suspendue au-dessus du mercure dans une éprouvette n° 1 ; l'extrémité inférieure de la lame était à 1 centimètre de la surface du mercure.

Une autre lame polie d'or pur de même dimension fut aussi suspendue au-dessus du mercure, dans une éprouvette n° 2, mais, entre la lame d'or et le mercure, il y avait une petite capsule renfermant de la fleur de soufre.

Les deux éprouvettes passèrent huit jours dans l'étuve.

L'or, dans l'appareil n° 1, est devenu blanc, toute sa superficie étant recouverte d'une légère couche d'amalgame.

| | gr |
|---|---|
| La lame a pesé.................. | 0,401 |
| Après avoir été chauffée au rouge.. | 0,391 |
| Mercure volatilisé........... | 0,010 |

Après l'expulsion du mercure, l'or était mat, le poli complétement détruit. C'est là une preuve qu'il y avait du mercure combiné à l'or.

L'or, dans l'éprouvette n° 2, celui qui avait séjourné dans de l'air où le soufre et le mercure étaient en présence, offrait un aspect assez singulier. Sur quelques points il avait pris une couleur bleue très-foncée, presque noire, sur d'autres il était irisé.

| | gr |
|---|---|
| La lame a pesé................. | 0,372 |
| Chauffée au rouge.............. | 0,370 |
| Différence.................. | 0,002 |

Par l'action du feu, l'or reprit sa couleur et son poli ; il

n'avait pas fixé de mercure, car, alors même que du mercure combiné d'abord à l'état d'amalgame eût été ensuite sulfuré, après la volatilisation du sulfure, l'or aurait certainement présenté une surface mate.

L'accroissement du poids de $0^{gr},002$ provenait évidemment du sulfure de mercure adhérant à l'or, comme il en adhérait au verre de l'éprouvette, au fil de platine auquel la lame était attachée.

On peut donc admettre qu'il n'y a pas de vapeur mercurielle libre dans de l'air confiné touchant à la fois à du soufre et à du mercure.

De ces faits, devenus faciles à constater par l'augmentation de la force élastique des vapeurs, il est, je crois, permis de conclure que c'est en constituant un sulfure que le soufre protége une plante contre les effets de la vapeur émanant du mercure ([120]).

L'ensemble de ces recherches suggère cette réflexion, qu'il suffit de la plus infime proportion de certaines substances pour communiquer à l'atmosphère des propriétés dont les effets se font sentir avec une étonnante énergie sur les organismes des plantes et des animaux. On voit, par exemple, la cellule végétale languir et succomber bientôt là où il y a si peu de mercure en vapeur, que sa présence échappe aux procédés les plus délicats de l'analyse; et, ce qui est tout aussi surprenant, c'est l'intervention du soufre en quantité plus minime encore, dissipant l'insalubrité occasionnée par la vapeur mercurielle. Ne se passe-t-il pas quelque chose d'analogue au sein de l'océan aérien? Si l'agent toxique dont l'air est le véhicule est un métal

---

([120]) La propriété que possède le soufre de fixer solidement à sa surface, à l'état de sulfure, le mercure en vapeur, permet de communiquer un aspect métallique à des objets moulés en soufre. Il suffit, par exemple, de placer des reproductions de médailles en soufre dans une sous-tasse en porcelaine nageant sur du mercure contenu dans un vase recouvert par un obturateur. En quelques jours, dans une étuve maintenue à 70 ou 80 degrés, les médailles prennent l'apparence de la fonte de fer

comme le mercure, des gaz délétères, des miasmes comme il en émane des marécages, ne peut-on pas considérer comme agents purificateurs le soufre, l'iode, l'ozone, dont l'apparition plus ou moins fréquente dans l'atmosphère est incontestable ?

## ACTION COMPARÉE DE LA LUMIÈRE SUR LES FACES OPPOSÉES D'UNE FEUILLE PLACÉE DANS UN MÉLANGE D'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE GAZ ACIDE CARBONIQUE.

La position qu'une feuille aérienne affecte sur la plante a depuis longtemps fixé l'attention des physiologistes. Le même côté du limbe est dirigé vers le ciel, et l'on sait, par les ingénieuses observations de Charles Bonnet, que si on le tourne vers la terre, il ne tarde pas à reprendre sa situation normale. Cette face supérieure de la feuille, que je nommerai *l'endroit*, diffère par son aspect comme par sa conformation de la face inférieure, de *l'envers;* généralement la teinte verte est plus foncée, l'épiderme a plus de consistance.

Une feuille phanérogame offre l'image d'un réseau résultant de l'extension de la ramification des nervures, dont les alvéoles sont comblées par le parenchyme. Tout le système est contenu entre le tissu épidermique muni de stomates, petits organes formés de deux cellules à minces parois accolées l'une à l'autre par deux points, laissant entre elles une fente, une bouche en relation avec un petit espace rempli d'air, établissant ainsi une communication permanente entre les cellules et l'atmosphère. C'est à n'en pas douter le rôle principal de ces ouvertures, de ces perforations. Toutefois, les phénomènes chimiques de la végétation, tels que la combustion du carbone durant la nuit, la décomposition simultanée de l'acide carbonique et de l'eau pendant le jour, dépendent bien plus de l'organisation intérieure que de la conformation extérieure de la feuille, modifiée d'ailleurs singulièrement suivant la nature du milieu où vit le végétal. C'est ainsi que les feuilles

nageant sur l'eau n'ont de stomates qu'à leur face supérieure en contact avec l'air; toutes celles complétement immergées (potamogeton), ont un épiderme qui en est dépourvu. La plupart des feuilles affectant une situation horizontale n'ont de stomates qu'à la face inférieure; il arrive rarement qu'elles en aient sur les deux faces, comme la betterave, le gui, la batate, etc. Les feuilles de Graminées, de Cypéracées, portent des stomates sur chaque côté du limbe; c'est probablement à cette répartition qu'elles doivent de se maintenir dans une position à peu près verticale, et de ne présenter sur leurs faces opposées que de faibles différences de teintes, à ce point que c'est surtout par la saillie plus prononcée de la nervure que, sur une feuille de maïs détachée de la tige, on distingue le côté extérieur du côté interne [121].

Suivant H. Schacht, la disposition des cellules du parenchyme dans l'intérieur d'une feuille est subordonnée à la présence des stomates. Sur la face où se trouvent ces organes, le parenchyme est plus lâche et les cellules sont séparées par des méats aériens plus développés, tandis que la face opposée, si elle est sans stomates, possède un tissu plus serré. L'épiderme pourvu de stomates a ordinairement un aspect plus mat, plus blanchâtre que celui qui en est dépourvu. Cette différence de coloration, si prononcée sur les feuilles du genévrier, de chêne, du hêtre, du bouleau, dépend de l'air interposé entre les cellules du parenchyme.

En admettant avec certains physiologistes que l'absorption des gaz et des vapeurs, ainsi que leur expulsion, s'accomplissent par la bouche des stomates, on est conduit à demander, en limitant la question à ce qui concerne les feuilles vivant dans l'air, si le côté du limbe où se trouvent des stomates agit plus énergiquement sur l'atmosphère que le côté opposé où il n'y en a pas. Si, par exemple, dans les

---

(121) Hermann Schacht, *Les Arbres, leur structure, leur végétation.*

mêmes conditions d'intensité de lumière, de température, de constitution du milieu gazeux, l'envers d'une feuille portant plus de stomates, absorbe et décompose plus d'acide carbonique que l'endroit de la même feuille, a épiderme plus consistant, d'un vert plus foncé et enduit d'une matière cireuse. A la première vue, cela paraîtrait vraisemblable. Cependant, comme on le verra bientôt, il ne semble pas que les stomates exercent sur l'accomplissement des actions chimiques l'influence qu'on serait tenté de leur accorder. Ainsi, pour les feuilles aériennes affectant ordinairement une position horizontale, ce serait l'endroit, le côté tourné vers le ciel, dont l'épiderme n'est pas perforé, qui, toutes circonstances égales d'ailleurs, décomposerait le plus d'acide carbonique, émettrait le plus de gaz oxygène. Après tout, cela n'a rien de surprenant puisque les plantes aquatiques immergées, les Cactées, je puis ajouter les fruits charnus encore verts, opèrent, à la lumière, la décomposition de l'acide carbonique, émettent du gaz oxygène, bien que leur épiderme n'ait point de stomates.

Ingen-Housz croyait avoir remarqué que, lorsqu'elles sont plongées dans de l'eau de source, *les feuilles fournissent un air plus pur, si le soleil donne sur leur surface vernissée, que lorsque leur surface inférieure reçoit l'influence directe du soleil* ([122]). L'éminent physicien fit des expériences comparatives sur le *Rhus typhinium*, sur des branches du *Taxus baccata*. Des feuilles de châtaignier sauvage, exposées au soleil pendant deux heures dans de l'eau de source, on obtint un peu plus d'air dans le vase qui contenait les feuilles disposées selon leur état naturel. Les observations très-incomplètes d'Ingen-Housz offrent un intérêt historique; elles furent faites en 1780, à Passy, en présence de Benjamin Franklin. La conclusion en était évidemment prématurée. L'oxygène dégagé par une feuille

---

([122]) INGEN-HOUSZ, *Expériences sur les végétaux*, t. II, p. 193. Paris, 1787.

placée dans une atmosphère gazeuse présente le même degré de pureté, quelle que soit la surface d'où il émane; et, quant à la différence de ce volume, ce n'est pas en faisant fonctionner une branche garnie de feuilles dans de l'eau de source qu'il est possible de la déterminer.

Pour constater comment se comporterait un seul côté du limbe que l'on exposerait au soleil dans un milieu gazeux renfermant de l'acide carbonique, il fallait nécessairement mettre le côté opposé à l'abri de la lumière. C'est ce que j'ai fait par deux moyens : 1° en collant, à l'aide d'une très-légère couche d'empois, sur l'une des faces de la feuille, une bande de papier noirci et absolument opaque, ainsi qu'on s'en était assuré par un procédé photographique; 2° en prenant deux feuilles de même dimension, dont on réunissait les surfaces similaires avec de la colle d'amidon, par exemple les surfaces supérieures, s'il s'agissait de faire fonctionner seules les surfaces inférieures. Dans les deux cas, les feuilles étaient préparées au moment où on allait les introduire dans les appareils contenant les mélanges gazeux.

Dans des recherches de ce genre, il convient d'opérer sur des feuilles de même surface; or comme il faut, en outre, qu'elles aient le même âge, la même teinte, et que, par conséquent, elles proviennent de la même branche, du même rameau, il n'est pas toujours possible d'en trouver de parfaitement semblables quant à la superficie. On est donc parfois obligé, quand on discute les résultats, de ramener les volumes d'oxygène dégagé par les feuilles à ce qu'il aurait dû être si les surfaces eussent été égales. On fait ainsi cette supposition, énoncée par Théodore de Saussure, mais dont je n'ai trouvé nulle part la preuve dans ses Mémoires : que la quantité d'acide carbonique décomposée par une feuille exposée au soleil est proportionnelle à sa surface et non à son volume [123]. J'ai eu plusieurs fois l'occasion de

---

(123) SAUSSURE, *Recherches sur la Végétation.*

reconnaître que les résultats généraux des observations sont bien dans ce sens; néanmoins, j'ai pensé qu'il ne serait pas superflu de faire à ce sujet une recherche spéciale.

### Expérience du 18 aout 1866.

*Laurier-rose.*— J'ai pris sur la branche d'un laurier-rose deux feuilles A et B, ayant chacune une surface simple de 31 centimètres carrés, soit une superficie totale de 62 centimètres carrés en comptant les surfaces des deux côtés du limbe. La feuille A a été recouverte en partie, sur ces deux faces, par du papier noirci.

| | cq |
|---|---|
| Surface des deux côtés du limbe... | 62 |
| Surface recouverte............... | 40 |
| Surface accessible à la lumière..... | 22 |

La feuille B n'a pas été recouverte.

A et B ont été exposés au soleil de 10 heures du matin à 6 heures du soir, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique :

A. Avant l'exposition, l'atmosphère contenait :

| | cc |
|---|---|
| Acide carbonique............... | 35,1 (124) |
| Air........................... | 54,4 |
| | 89,5 |
| Après l'exposition : | |
| L'acide carbonique absorbé........ | 67,1 |
| Acide carbonique, retrouvé........ | 22,4 |
| » introduit........ | 35,1 |
| » décomposé...... | 12,7 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (124) Acide carbonique....... | 47,4 | 16,3 | 597,4 | 35,08 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,0 | 15,9 | 705,6 | 89,49 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 80,9 | 15,6 | 666,2 | 67,09 |

B. Avant l'exposition, l'atmosphère contenait :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique................ | cc 36,7 (125) |
| Air.......................... | 54,2 |
| Après l'exposition : | 90,9 |
| L'acide carbonique absorbé........ | 85,1 |
| » retrouvé........ | 5,8 |
| » introduit........ | 36,7 |
| » décomposé....... | 30,9 |

D'après le volume de l'acide carbonique décomposé par la feuille B, les 11 centimètres carrés laissés à découvert sur la feuille A auraient dû en décomposer $10^{cc},9$. Le volume de gaz décomposé a été $12^{cc},6$. Ce résultat est néanmoins satisfaisant si l'on considère qu'une feuille n'est pas homogène sur toute son étendue à cause du plus ou du moins de développement des nervures.

Rapportant le volume de l'acide carbonique décomposé à une surface de 1 centimètre carré fonctionnant au soleil pendant une heure, en prenant pour la superficie totale la somme des surfaces des deux côtés du limbe, on a :

| | |
|---|---|
| Pour la feuille A, acide carbonique décomposé . | cc 0,072 |
| Pour la feuille B, — — — . | 0,062 |

Expérience du 22 aout 1866.

*Laurier-rose.* — On a placé séparément dans un mélange d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique deux feuilles A et B prises sur le même rameau où elles étaient opposées l'une à l'autre. Elles avaient exactement la même superficie, 66 centimètres carrés.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (125) Acide carbonique...... | 48,8 | 16,3 | 607,2 | 36,71 |
| $CO^2$ + air.............. | 103,0 | 15,9 | 709,7 | 90,89 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 98,1 | 15,6 | 697,2 | 85,14 |

Les appareils sont restés exposés à l'ombre, au nord d'un bâtiment de 8 heures du matin à 5 heures du soir, la température s'est maintenue entre 19 et 20 degrés.

Avant l'exposition, les atmosphères renfermaient :

| | Feuilles A Envers exposé. | Feuilles B Endroit exposé. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| Acide carbonique | 30,4 (126) | 33,5 (127) |
| Air atmosphérique | 53,9 | 49,1 |
| Après l'exposition : | 84,3 | 82,6 |
| L'acide carbonique absorbé | 68,9 | 63,5 |
| » retrouvé | 15,4 | 19,1 |
| » ajouté | 30,4 | 33,5 |
| » décomposé | 15,0 | 14,4 |

C'est à $\frac{6}{10}$ de centimètre cube près, le même volume de gaz acide carbonique décomposé par chacune des feuilles, en neuf heures d'exposition à la lumière diffuse. A l'ombre, par un ciel nuageux, la température étant de 20 degrés ; un centimètre carré de feuille a décomposé en une heure $0^{cc},025$ de gaz acide carbonique, un peu moins de la moitié du volume de gaz acide carbonique qu'une même surface d'une feuille semblable avait décomposé au soleil dans le même espace de temps.

Lorsque la différence entre les surfaces de plusieurs feuilles mises en expérience n'est pas très-grande, il est

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (126) Acide carbonique | 43,0 | 20,4 | 576,5 | 30,4 |
| $CO^2$ + air | 99,9 | 18,8 | 685,4 | 84,3 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 84,0 | 18,8 | 666,6 | 68,9 |
| (127) Acide carbonique | 44,2 | 20,4 | 597,3 | 33,5 |
| $CO^2$ + air | 95,7 | 18,8 | 700,3 | 82,6 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 77,2 | 18,8 | 668,1 | 63,5 |

donc permis de ramener à une surface commune le volume de gaz acide carbonique décomposé, en admettant, comme les observations précédentes y autorisent, que la décomposition est proportionnelle à la surface de la partie verte exposée à la lumière.

### Expérience du 14 aout 1866.

*Laurier-rose*. — Trois feuilles prises sur la même branche : A, B, C, ont été placées au soleil, de 8 heures à 4 heures, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique :

La feuille A, surface simple 26 centimètres carrés, a été couverte sur l'endroit avec du papier noirci.

La feuille B, surface simple 26 centimètres carrés, a été couverte sur l'envers avec du papier noirci.

La feuille C, surface simple 25 centimètres carrés, a conservé libres ses deux faces.

Les nuances des feuilles étaient, d'après les cercles chromatiques de M. Chevreul :

| | | |
|---|---|---|
| Endroit, jaune-vert... | 4 | rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir, |
| Envers, jaune-vert... | 2 | rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir. |

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | | | |
| Acide carbonique.......... | cc<br>36,7 (128) | cc<br>36,1 (129) | cc<br>35,8 (130) |
| Air atmosphérique......... | 54,5 | 57,3 | 58,6 |
| Après l'exposition : | 91,2 | 93,4 | 94,4 |
| L'acide carbonique absorbé... | 65,1 | 78,2 | 81,3 |
| » retrouvé ... | 26,1 | 15,2 | 13,1 |
| » ajouté..... | 36,7 | 36,1 | 35,8 |
| » décomposé . | 10,6 | 20,9 | 22,7 |

*Voir* les Notes (128), (129) et (130) page 382.

L'endroit a décomposé une fois autant d'acide carbonique que l'envers de la feuille, et la somme des volumes d'acide décomposés par chacun des côtés ayant fonctionné isolément, est beaucoup plus forte que le volume d'acide décomposé par la feuille, dont les deux côtés ont agi ensemble.

En huit heures, au soleil, la feuille C, surface totale 50 centimètres carrés, a transformé en oxygène 22$^{cc}$,7 d'acide carbonique : 0$^{cc}$,056 par centimètre carré en une heure.

### Expérience du 22 aout 1866.

*Laurier-rose.* — Dans une feuille d'une nouvelle pousse on a taillé, en laissant en dehors la nervure principale, deux bandes A et B ayant chacune 25 centimètres carrés mesurés sur un seul côté du limbe. Sur une autre feuille on a pris une troisième bande C de même surface.

Les nuances étaient :

| | | |
|---|---|---|
| Endroit, vert...... | 0 | rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir, |
| Envers, jaune-vert . | 1 | rabattu à $\frac{5}{10}$ de noir. |

On a recouvert de papier noirci l'endroit de la feuille A, et l'envers de la feuille B. Les deux côtés de la feuille C sont restés à découvert.

L'exposition dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique a eu lieu, *à l'ombre*, de 11 heures du

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (128) Acide carbonique....... | 48,15 | 14,3 | 610,3 | 36,74 |
| $CO^2$ + air............. | 103,0 | 15,0 | 710,5 | 91,28 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 78,3 | 16,2 | 669,8 | 65,15 |
| (129) Acide carbonique ....... | 48,7 | 14,8 | 594,0 | 36,10 |
| $CO^2$ + air ............. | 105,6 | 15,0 | 709,4 | 93,44 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé.... | 91,8 | 16,2 | 685,6 | 78,18 |
| (130) Acide carbonique....... | 47,2 | 14,3 | 606,3 | 35,78 |
| $CO^2$ + air............. | 106,0 | 15,0 | 714,2 | 94,43 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 94,0 | 16,2 | 696,1 | 81,28 |

matin à 6 heures du soir. Le ciel s'est maintenu sans nuage pendant l'observation.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique.......... | 34,7 (131) | 38,3 (132) | 35,6 (133) |
| Air atmosphérique......... | 55,6 | 55,0 | 56,1 |
| Après l'exposition : | 90,3 | 93,3 | 91,7 |
| L'acide carbonique absorbé... | 65,6 | 69,1 | 73,8 |
| » retrouvé... | 24,7 | 24,2 | 17,9 |
| » ajouté..... | 34,7 | 38,3 | 35,6 |
| » décomposé . | 10,0 | 14,1 | 17,7 |

L'endroit a décomposé plus de gaz acide carbonique que l'envers de la feuille, une demi-fois de plus. La différence a été moins forte que dans l'expérience du 14 août : est-ce parce que les feuilles cueillies le 22 étaient plus jeunes, ou bien est-ce parce qu'au lieu d'avoir été exposées au soleil, elles avaient été placées à l'ombre?

La somme des volumes d'acide carbonique décomposés par chacun des côtés fonctionnant séparément a dépassé le volume d'acide décomposé par les deux côtés de la feuille C.

En sept heures, à l'ombre, la feuille C, dont les deux faces du limbe présentaient une superficie de 50 centi-

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (131) Acide carbonique....... | 46,5 | 17,35 | 603,3 | 34,70 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,3 | 17,2 | 713,2 | 90,32 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé.... | 79,4 | 18,4 | 670,7 | 65,65 |
| (132) Acide carbonique....... | 49,2 | 17,35 | 601,3 | 38,32 |
| $CO^2$ + air ............. | 105,3 | 17,2 | 715,5 | 93,26 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 83,3 | 18,4 | 672,4 | 69,05 |
| (133) Acide carbonique ....... | 48,5 | 17,35 | 594,0 | 35,64 |
| $CO^2$ + air.............. | 104,0 | 17,2 | 712,4 | 91,71 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 87,9 | 18,4 | 681,1 | 73,80 |

mètres carrés, a transformé en gaz oxygène $17^{cc},7$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},051$ par centimètre carré en une heure.

EXPÉRIENCE DU 22 AOUT 1866.

*Laurier-rose.*—Parallèlement à l'expérience précédente on en fit une autre avec des feuilles beaucoup plus âgées. La différence entre la nuance de l'endroit et celle de l'envers était peu prononcée.

Endroit, jaune-vert... 5 rabattu à $\frac{1}{10}$ de noir,
Envers, jaune-vert... 4 rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir.

La surface simple des bandes de feuilles était 21 centimètres carrés.

Les feuilles sont restées à l'ombre depuis 11 heures du matin jusqu'à 6 heures du soir, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 36,4 (134) | 36,4 (135) | 36,7 (136) |
| Air atmosphérique.......... | 53,2 | 56,2 | 52,3 |
| Après l'exposition : | 89,7 | 92,6 | 99,0 |
| L'acide carbonique absorbé .. | 64,6 | 67,7 | 78,5 |
| » retrouvé... | 25,1 | 25,3 | 20,5 |
| » ajouté..... | 36,4 | 36,4 | 36,7 |
| » décomposé . | 11,3 | 11,1 | 16,2 |

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (134) Acide carbonique........ | 48,0 | 17,0 | 612,5 | 36,42 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,1 | 18,8 | 713,4 | 89,67 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 78,1 | 18,6 | 671,7 | 64,63 |

*Voir* les Notes (135) et (136) page 385.

L'endroit n'a pas décomposé plus d'acide carbonique que l'envers de la feuille, mais la somme des volumes du gaz décomposé par chacun des côtés isolés a été supérieure au volume d'acide décomposé par les deux côtés fonctionnant simultanément. A l'ombre en sept heures, l'acide décomposé par la feuille C, d'une superficie totale de 42 centimètres carrés, avait un volume de 16 centimètres cubes, soit $0^{cc},055$ par centimètre carré en une heure.

On aura pu remarquer que le côté supérieur et le côté inférieur de ces anciennes feuilles présentaient chacun à peu près la même nuance de vert.

Expérience du 14 septembre 1866.

*Laurier-rose.* — On détacha d'une branche trois feuilles adultes et semblables A, B, C, ayant chacune une surface simple de 31 centimètres carrés, c'est-à-dire une superficie totale de 62 centimètres carrés.

Sur l'endroit de A on colla un papier noirci; on en fit autant sur l'envers de B. C devait recevoir la lumière sur ses deux faces.

La différence de nuance sur l'envers et l'endroit d'une feuille de laurier-rose était très-prononcée. En faisant usage des cercles chromatiques de M. Chevreul, j'ai trouvé :

Envers, jaune-vert... 2 rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir,
Endroit, vert........ rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir.

Les feuilles ont été placées au soleil, depuis 9 heures

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (135) Acide carbonique....... | 48,2 | 17,0 | 608,9 | 36,36 |
| $CO^2$ + air.............. | 105,4 | 18,8 | 713,3 | 92,55 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 81,8 | 18,6 | 671,4 | 67,66 |
| (136) Acide carbonique....... | 49,8 | 17,0 | 595,5 | 36,73 |
| $CO^2$ + air.............. | 111,9 | 18,8 | 719,2 | 99,07 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 92,8 | 18,6 | 686,3 | 78,46 |

jusqu'à 5 heures, dans des mélanges d'air et d'acide carbonique. Les trois appareils étaient enfermés dans une enceinte close par du verre dépoli.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A Envers exposé. | B Endroit exposé. | C Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 37,2 (137) | 36,4 (138) | 29,5 (139) |
| Air atmosphérique.......... | 54,0 | 52,6 | 53,4 |
| Après l'exposition : | 91,2 | 89,0 | 82,9 |
| L'acide carbonique absorbé... | 59,6 | 73,1 | 80,7 |
| » retrouvé... | 31,6 | 15,9 | 2,2 |
| » ajouté..... | 37,2 | 36,4 | 29,5 |
| » décomposé. | 5,6 | 20,5 | 27,3 |

Ainsi, en huit heures, sous l'influence d'une vive lumière en fonctionnant isolément :

| | |
|---|---|
| La surface inférieure (l'envers) de la feuille a décomposé (gaz acide carbonique)........ | cc 5,6 |
| La surface supérieure (l'endroit) de la feuille a décomposé (gaz acide carbonique)....... | 20,5 |
| Ensemble...................... | 26,1 |

à peu près ce qu'ont décomposé l'envers et l'endroit d'une

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (137) Acide carbonique...... | 48,4 | 15,2 | 616,0 | 37,16 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,8 | 15,1 | 711,5 | 91,20 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 71,9 | 15,7 | 666,2 | 59,60 |
| (138) Acide carbonique....... | 49,0 | 15,2 | 596,0 | 36,40 |
| $CO^2$ + air.............. | 101,6 | 15,1 | 702,5 | 89,00 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 86,3 | 15,7 | 680,9 | 73,82 |
| (139) Acide carbonique....... | 41,4 | 20,7 | 582,2 | 29,48 |
| $CO^2$ + air.............. | 95,9 | 15,1 | 693,5 | 82,93 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 92,9 | 15,7 | 698,1 | 80,70 |

feuille de même dimension, les deux côtés du limbe agissant simultanément.

La superficie de chaque feuille étant 62 centimètres carrés, on voit que C, fonctionnant au soleil par les deux faces du limbe, a décomposé en une heure, par centimètre carré, $0^{cc},055$ de gaz acide carbonique.

Expérience du 27 septembre 1866.

*Laurier-rose.* — On enleva sur la même branche trois groupes formés chacun de deux feuilles semblables.

Les deux feuilles du groupe A furent accolées par leur endroit, afin que l'envers fût exposé à la lumière.

Les deux feuilles du groupe B furent accolées par leur envers, de manière à ce que l'endroit fût exposé à la lumière.

Les deux feuilles du groupe C ont été accolées dans le sens naturel, c'est-à-dire que la surface supérieure de l'une était juxtaposée sur la surface inférieure de l'autre. Cette dernière disposition fut adoptée pour que, dans chaque groupe, il y eût une légère couche de colle d'amidon interposée entre les deux feuilles.

La teinte des deux côtés du limbe était, d'après les cercles chromatiques :

| | | |
|---|---|---|
| Envers, jaune-vert . . . | 3 | rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir, |
| Endroit, jaune-vert . . . | 5 | rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir. |

Les trois appareils contenant les feuilles sont restés au soleil depuis 11 heures jusqu'à 5 heures de l'après-midi, dans une enceinte fermée avec du verre dépoli.

La somme des deux faces du limbe recevant la lumière était :

| | |
|---|---|
| Groupe A. . . . . . . . . . . . . . | $41^{cq},4$ |
| Groupe B. . . . . . . . . . . . . . | 44,0 |
| Groupe C. . . . . . . . . . . . . . | 34,0 |

Avant l'exposition les atmosphères dans lesquelles les

feuilles étaient plongées renfermaient :

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers<br>exposé. | B<br>Endroit<br>exposé. | C<br>Les deux<br>côtés exposés. |
| | cc | cc | cc |
| Acide carbonique .......... | 26,3 (140) | 27,6 (141) | 28,7 (142) |
| Air atmosphérique.......... | 63,8 | 57,7 | 57,3 |
| Après l'exposition : | 90,1 | 85,3 | 86,0 |
| L'acide carbonique absorbé... | 75,8 | 76,0 | 68,7 |
| » retrouvé... | 14,3 | 9,3 | 17,3 |
| » ajouté..... | 26,3 | 27,6 | 28,7 |
| » décomposé . | 12,0 | 18,3 | 11,4 |

Ramenant ces résultats à ce qu'ils auraient été pour une surface commune de 44 centimètres carrés, on a, pour l'acide carbonique, décomposé en six heures :

| | cc |
|---|---|
| A. Envers exposés....... | 12,7 |
| B. Endroits exposés...... | 18,3 |
| C. Les deux faces exposées. | 14,8 |

On remarque que, pour les groupes A et B, il y avait eu deux surfaces de même dénomination placées à la lumière; tandis que, pour le groupe C, une seule face supérieure (l'endroit) et une seule face inférieure (l'envers) avaient

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (140) Acide carbonique..... .. | 36,9 | 16,6 | 575,4 | 26,34 |
| $CO^2$ + air ............. | 103,9 | 19,2 | 705,3 | 90,09 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 87,2 | 17,7 | 703,7 | 75,83 |
| (141) Acide carbonique....... | 38,0 | 16,6 | 585,5 | 27,60 |
| $CO^2$ + air.............. | 99,0 | 19,2 | 700,8 | 85,29 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 88,8 | 17,7 | 692,7 | 76,02 |
| (142) Acide carbonique....... | 39,9 | 17,9 | 581,8 | 28,66 |
| $CO^2$ + air........... . | 99,3 | 19,2 | 701,0 | 86,00 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 82,0 | 17,7 | 678,2 | 68,72 |

fonctionné. Pour connaître ce qu'aurait produit une feuille unique dont chaque côté du limbe eût agi séparément, il faut prendre la moitié du produit de A et du produit de B. On trouve ainsi que la feuille, ayant une superficie de 44 centimètres carrés, a décomposé en six heures :

| | Acide carbonique. |
|---|---|
| | cc |
| Par l'envers, surface 22 centimètres carrés... | 6,35 |
| Par l'endroit, surface 22 centimètres carrés... | 9,15 |
| Par les deux surfaces, 44 centimètres carrés... | 15,50 |
| Par les deux surfaces du groupe C, 44 centimètres carrés........................ | 14,8 |

La somme des volumes d'acide carbonique décomposé par l'envers et par l'endroit d'une feuille fonctionnant isolément, a différé seulement de $0^{cc},7$ du volume d'acide carbonique décomposé par les deux côtés du limbe ayant fonctionné simultanément. En moyenne, l'acide carbonique décomposé en six heures au soleil par une surface de feuille de 44 centimètres carrés, ayant été $15^{cc},1$, on a $0^{cc},057$ pour l'acide décomposé en une heure par une surface de 1 centimètre carré.

### Expérience du 1er septembre 1867.

*Laurier-rose.* — Dans cette observation on a enduit avec du suif le côté de la feuille que l'on voulait soustraire à l'action de l'atmosphère confinée et de la lumière. Le suif était appliqué à la température de 30 à 35 degrés ; l'adhérence était parfaite.

Deux feuilles de laurier-rose A et B de même dimension, $37^{cq},2$ sur une face du limbe, ont été exposées à l'ombre au nord d'un grand bâtiment, de 9 heures du matin à 5 heures du soir, dans des mélanges d'air et d'acide carbonique. Le ciel était d'une grande pureté. L'endroit de A et l'envers de B furent recouverts de suif.

| | Feuilles. | |
|---|---|---|
| | A | B |
| | Envers exposé. | Endroit exposé. |
| Avant l'exposition : | cc | cc |
| Acide carbonique.... ....... | 29,5 ([143]) | 27,5 ([144]) |
| Air atmosphérique........... | 55,2 | 58,5 |
| Après l'exposition : | 84,7 | 86,0 |
| L'acide carbonique absorbé.... | 65,2 | 76,0 |
| » retrouvé.... | 19,5 | 10,0 |
| » ajouté...... | 29,5 | 27,5 |
| » décomposé .. | 10,0 | 17,5 |

A l'ombre la face supérieure de la feuille a décomposé près d'une fois autant d'acide carbonique que la face inférieure. La superficie d'une feuille étant $74^{cq},4$, on aurait $0^{cc},046$ de gaz acide carbonique décomposé par centimètre carré, en une heure.

Expérience du 26 juillet 1866.

*Laurier-cerise.* — Afin que les parties exposées ou soustraites à la lumière fussent plus homogènes, une feuille d'une surface simple (un seul côté du limbe) de $102^{cq},3$, a été divisée en deux parties dans le sens de la nervure principale. Les deux moitiés étaient symétriques comme on s'en est assuré en les superposant. L'endroit du fragment A a été couvert par un papier noirci. Sur le fragment B, le papier noirci a été collé sur l'envers.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| ([143]) Acide carbonique ...... | 41,9 | 20,6 | 575,3 | 29,50 |
| $CO^2$ + air.............. | 100,9 | 21,0 | 687,0 | 84,70 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 81,1 | 21,5 | 659,6 | 65,25 |
| ([144]) Acide carbonique....... | 40,0 | 20,6 | 561,9 | 27,50 |
| $CO^2$ + air.............. | 104,0 | 21,0 | 676,9 | 86,00 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 93,7 | 21,5 | 664,7 | 75,97 |

Pour nuance de couleur on a trouvé, en comparant aux cercles chromatiques :

Envers, jaune-vert... 1 rabattu à $\frac{3}{10}$ de noir,
Endroit, jaune-vert... 4 rabattu à $\frac{3}{10}$ de noir.

Les fragments de feuilles ont été exposés au soleil depuis 9 heures jusqu'à 6 heures du soir, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique.

| | Feuilles. A Envers exposé. | Feuilles. B Endroit exposé. |
|---|---|---|
| Avant l'exposition : | cc | cc |
| Acide carbonique............ | 36,2 (145) | 35,7 (146) |
| Air........................ | 56,6 | 54,9 |
| Après l'exposition : | 92,8 | 90,6 |
| L'acide carbonique absorbé.... | 70,4 | 85,2 |
| » retrouvé... | 22,4 | 5,4 |
| » ajouté..... | 36,2 | 35,7 |
| » décomposé. | 13,8 | 30,3 |

L'endroit a décomposé une fois et plus autant d'acide carbonique que l'envers. Considérant chaque côté du limbe comme appartenant à une feuille unique ayant une superficie totale de 102 centimètres carrés, on voit qu'en neuf heures cette feuille aurait transformé $44^{cc},1$ de gaz acide carbonique en gaz oxygène, soit $0^{cc},048$ par centimètre carré, en une heure.

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (145) Acide carbonique....... | 48,0 | 17,9 | 611,4 | 36,24 |
| $CO^2$ + air.............. | 105,1 | 17,7 | 714,7 | 98,82 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 82,0 | 17,6 | 694,0 | 70,37 |
| (146) Acide carbonique....... | 47,0 | 17,9 | 615,3 | 35,71 |
| $CO^2$ + air.............. | 103,2 | 17,7 | 710,9 | 90,66 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 98,0 | 17,5 | 702,8 | 85,17 |

EXPÉRIENCE DU 18 SEPTEMBRE 1866.

*Laurier-cerise.* — On a pris deux feuilles opposées sur la même branche. Chacune de ces feuilles a été divisée, comme précédemment, dans le sens de la grande nervure. Les fragments étaient assez symétriques pour les considérer égaux en surface : 62 centimètres carrés, en prenant les deux côtés du limbe.

En comparant les nuances aux cercles chromatiques on a eu :

Envers, jaune-vert... 2 rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir,
Endroit, vert........ 0 rabattu à $\frac{5}{10}$ de noir.

La différence de teinte était très-tranchée.

Un fragment de la feuille A a été recouvert sur l'endroit de papier noirci ; l'autre fragment A′ a été recouvert sur l'envers.

Un fragment de la feuille B n'a pas reçu d'écran.

Les trois fragments ont été mis au soleil, de 8 heures à 4 heures, dans des cloches contenant des mélanges d'air et de gaz acide carbonique.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 35,8 (147) | 36,7 (148) | 32,6 (149) |
| Air atmosphérique.......... | 51,3 | 53,6 | 57,2 |
| Après l'exposition : | 87,1 | 90,3 | 89,8 |
| L'acide carbonique absorbé... | 58,8 | 74,9 | 85,5 |
| » retrouvé... | 28,3 | 15,4 | 4,3 |
| » ajouté..... | 35,8 | 36,7 | 32,6 |
| » décomposé.. | 7,5 | 21,3 | 28,3 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (147) Acide carbonique....... | 45,2 | 14,5 | 604,6 | 35,76 |
| $CO^2$ + air.... ......... | 98,0 | 14,2 | 710,5 | 87,09 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 71,0 | 15,4 | 665,1 | 58,82 |

*Voir* les Notes (148) et (149) page 393.

| | Acide carbonique. |
|---|---|
| | cc |
| En huit heures, l'envers de la feuille A a décomposé. | 7,5 |
| » l'endroit de la feuille B » | 21,3 |
| | 28,8 |

à très-peu près ce qu'ont décomposé les deux côtés du limbe en fonctionnant simultanément.

La surface de la section de la feuille B avait 62 centimètres carrés; en huit heures, au soleil, elle a décomposé $28^{cc},3$ de gaz acide carbonique: $0^{cc},057$ par centimètre carré en une heure.

Expérience du 2 aout 1866.

*Marronnier*. — Une feuille a été divisée en deux parties A et B, par une section faite suivant la nervure principale. A a été recouvert sur l'endroit, B sur l'envers.

Les deux fragments n'étaient pas symétriques: A avait une surface simple de 49 centimètres carrés; B de 42 centimètres carrés.

Endroit, jaune-vert... 5 rabattu à $\frac{7}{10}$ de noir,
Envers, jaune-vert... 3 rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir.

L'exposition au soleil, dans des mélanges d'air atmosphérique et d'acide carbonique, a duré de 9 heures à 4 heures.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (148) Acide carbonique....... | 49,0 | 14,5 | 598,8 | 36,66 |
| $CO^2$ + air.............. | 101,2 | 14,2 | 713,1 | 90,26 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 87,0 | 15,4 | 691,4 | 74,92 |
| (149) Acide carbonique....... | 45,2 | 14,5 | 576,7 | 32,57 |
| $CO^2$ + air.............. | 103,2 | 14,2 | 695,8 | 89,82 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 99,1 | 15,4 | 692,9 | 85,53 |

| | Feuilles. | |
|---|---|---|
| | A Envers exposé. | B Endroit exposé. |
| Avant l'exposition : | cc | cc |
| Acide carbonique | 36,3 (150) | 35,8 (151) |
| Air | 53,3 | 52,9 |
| Après l'exposition : | 89,6 | 88,7 |
| L'acide carbonique absorbé | 64,9 | 63,3 |
| » retrouvé | 24,7 | 25,2 |
| » ajouté | 36,3 | 35,8 |
| » décomposé | 11,6 | 10,6 |

En ramenant à une surface commune de 42 centimètres carrés :

| | Acide carbonique. |
|---|---|
| | cc |
| En sept heures, l'envers de la feuille a décomposé | 9,9 |
| » l'endroit » | 10,6 |

Le volume de l'acide décomposé par l'endroit diffère à peine du volume décomposé par l'envers; c'est presque l'égalité. Si les deux fragments de la feuille de marronnier eussent constitué une feuille unique d'une superficie totale de 84 centimètres carrés, le gaz acide carbonique décomposé par centimètre carré, en une heure, aurait été de $0^{cc},027$.

EXPÉRIENCE DU 11 AOUT 1866.

*Marronnier.* — Une feuille a été partagée en deux

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (150) Acide carbonique | 47,1 | 15,6 | 619,5 | 36,32 |
| $CO^2$ + air | 101,0 | 16,4 | 713,9 | 89,63 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 77,8 | 16,9 | 673,3 | 64,91 |
| (151) Acide carbonique | 46,8 | 15,6 | 614,3 | 35,79 |
| $CO^2$ + air | 101,0 | 16,4 | 706,6 | 88,71 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 76,9 | 16,9 | 665,9 | 64,36 |

parties, A et B, suivant le sens de la nervure. Dans chacune de ces parties on a taillé une bande de 33 centimètres carrés. A a été recouvert de papier noirci sur l'endroit; B l'a été sur l'envers. Dans une autre feuille de marronnier, on a coupé, parallèlement à la nervure principale, une bande de 33 centimètres carrés; chaque côté est resté à découvert.

Pour nuances, les comparaisons avec les cercles chromatiques ont donné :

Endroit, jaune-vert... 3 rabattu à $\frac{7}{10}$ de noir,
Envers, jaune-vert... 1 rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir.

Les feuilles ont été exposées au soleil dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique, de midi à 6 heures ; ciel nuageux, orage.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers<br>exposé. | B<br>Endroit<br>exposé. | C<br>Les deux<br>côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 36,9 [152] | 36,7 [153] | 36,3 [154] |
| Air...................... | 53,0 | 57,1 | 54,5 |
| Après l'exposition : | 89,9 | 93,8 | 66,8 |
| L'acide carbonique absorbé... | 65,0 | 68,1 | 66,8 |
| » retrouvé... | 24,9 | 25,7 | 24,0 |
| » ajouté...... | 36,9 | 36,7 | 36,3 |
| » décomposé.. | 12,0 | 11,0 | 12,3 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (152) Acide carbonique....... | 48,0 | 16,15 | 618,9 | 36,91 |
| $CO^2$ + air.............. | 100,8 | 15,0 | 714,9 | 89,89 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 77,5 | 15,2 | 673,1 | 65,02 |
| (153) Acide carbonique....... | 48,0 | 16,15 | 614,7 | 36,66 |
| $CO^2$ + air.............. | 104,9 | 15,0 | 716,3 | 93,72 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 81,0 | 15,2 | 674,3 | 68,08 |

*Voir* la Note (154) page 396.

Le volume du gaz acide carbonique décomposé a été sensiblement le même pour les trois cas. Les feuilles dont l'envers ou l'endroit recevait isolément les rayons solaires n'ont pas transformé moins d'acide carbonique en gaz oxygène que la feuille, dont les deux côtés étaient frappés simultanément par la lumière.

La feuille C, aux deux faces libres, d'une superficie totale de 66 centimètres carrés, a décomposé en six heures $12^{cc},3$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},032$ par centimètre carré, en une heure.

Expérience du 18 septembre 1866.

*Marronnier.* — Trois feuilles entières, A, B, C, détachées du même pétiole, ont été exposées à l'ombre, de 9 heures à 4 heures, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique.

On avait collé du papier noirci sur l'endroit de A et sur l'envers de B. C devait recevoir la lumière sur les deux faces du limbe. L'exposition avait lieu à l'ombre parce que l'on craignait que, dans l'expérience précédente, en raison de leur faible épaisseur, les feuilles de marronnier n'eussent souffert de la trop forte insolation, particulièrement la feuille C, qu'un papier enduit de colle d'amidon ne protégeait pas contre une trop rapide dessiccation. On a vu, en effet, dans une section de ce travail, que les feuilles perdent progressivement leur faculté décomposante à mesure que leur eau constitutionnelle est dissipée.

En comparant aux cercles chromatiques, on a reconnu pour les nuances :

Envers, jaune-vert... 1 rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir,
Endroit, jaune-vert .. 3 rabattu à $\frac{7}{10}$ de noir.

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (154) Acide carbonique....... | 48,8 | 16,15 | 599,0 | 36,32 |
| $CO^2$ + air......... .... | 102,5 | 15,0 | 710,7 | 90,86 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 80,5 | 15,2 | 665,6 | 66,79 |

La surface d'un seul côté du limbe était sur les trois feuilles : 27$^{cq}$,1.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 37,1 (155) | 36,0 (156) | 37,6 (157) |
| Air atmosphérique.......... | 51,7 | 56,5 | 56,2 |
| | 88,8 | 92,5 | 93,8 |
| Après l'exposition : | | | |
| L'acide carbonique absorbé... | 53,8 | 59,0 | 62,7 |
| » retrouvé... | 35,0 | 33,5 | 31,1 |
| » ajouté..... | 37,1 | 36,0 | 37,6 |
| » décomposé.. | 2,1 | 2,5 | 6,5 |

L'endroit et l'envers de la feuille ont décomposé chacun, à très-peu près, la même quantité de gaz acide carbonique, comme cela était arrivé le 2 et le 11 août, alors que la lumière intervenait directement, avec cette différence toute naturelle que le volume d'acide carbonique transformé en gaz oxygène a été moindre à l'ombre qu'au soleil. Mais le résultat du 11 août diffère essentiellement du résultat du 18 septembre, en ce que dans le premier cas, si le volume de l'acide décomposé par les deux côtés d'une même feuille de marronnier agissant simultanément a été le même que

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (155) Acide carbonique....... | 48,0 | 15,2 | 620,2 | 37,11 |
| $CO^2$ + air.............. | 100,0 | 15,0 | 714,4 | 88,80 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé.... | 65,3 | 14,5 | 660,0 | 53,85 |
| (156) Acide carbonique....... | 47,05 | 15,2 | 613,6 | 36,00 |
| $CO^2$ + air............. | 104,0 | 15,0 | 715,7 | 92,52 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 71,0 | 14,5 | 665,1 | 59,00 |
| (157) Acide carbonique....... | 51,9 | 15,2 | 581,2 | 37,61 |
| $CO^2$ + air.............. | 107,3 | 15,0 | 703,5 | 93,83 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé. . | 74,4 | 14,5 | 674,4 | 62,69 |

les volumes d'acide décomposés par l'envers et par l'endroit de la même feuille agissant chacun isolément, il n'en a pas été ainsi dans le second cas. Dans l'observation du 18 septembre, le volume de gaz acide carbonique transformé à l'ombre sous l'influence de la feuille entière a été supérieur à la somme des volumes de l'acide carbonique transformés par l'envers et par l'endroit de la feuille ayant agi séparément. L'uniformité des volumes constatée dans l'expérience faite au soleil est-elle due à ce que la feuille dont les deux faces étaient libres aurait éprouvé une dessiccation qui aurait paralysé sa faculté décomposante? Ou bien la lumière directe du soleil que recevait une des faces du limbe avait-elle eu assez d'intensité pour, en pénétrant dans le parenchyme, atteindre la face opposée?

Le 18 septembre, en sept heures, la feuille de marronnier exposée librement à l'ombre a décomposé $6^{cc},5$ de gaz acide carbonique; sa superficie totale étant $54^{cq},2$, on a pour la décomposition opérée en une heure, par 1 centimètre carré de feuille, $0^{cc},017$.

On vient de voir que pour les feuilles de marronnier, bien moins épaisses que celles de laurier, la différence entre le volume d'acide carbonique décomposé par l'endroit et par l'envers n'est plus aussi prononcée. Ce fait s'est reproduit dans d'autres observations.

EXPÉRIENCE DU 25 SEPTEMBRE 1866.

*Platane.* — On a coupé dans une grande feuille de platane plusieurs bandes à la même distance de la grande nervure.

Aux cercles chromatiques on a eu pour les nuances des deux côtés du limbe :

| | | |
|---|---|---|
| Envers, jaune-vert...... | 3 | rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir, |
| Endroit, vert......... | 0 | rabattu à $\frac{5}{10}$ de noir. |

Deux bandes de feuille A ont été accolées par leur en-

droit; deux autres bandes B l'ont été par leur envers; deux bandes C ont été assemblées de telle manière qu'un envers et qu'un endroit reçussent la lumière.

Les trois groupes, placés dans des mélanges d'air atmosphérique et d'acide carbonique, ont été exposés derrière un écran depuis 10 heures jusqu'à 4.

La surface simple, d'un seul côté du limbre, était, pour les trois groupes, 47 centimètres carrés.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers<br>exposé. | B<br>Endroit<br>exposé. | C<br>Les deux<br>côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | | | |
| Acide carbonique........ | cc<br>23,7 (158) | cc<br>32,4 (159) | cc<br>27,6 (160) |
| Air.................... | 62,9 | 51,4 | 56,1 |
| | 86,6 | 83,8 | 84,7 |
| Après l'exposition : | | | |
| Acide carbonique absorbé.... | 82,1 | 75,2 | 79,5 |
| » retrouvé.... | 4,5 | 8,6 | 5,2 |
| » ajouté...... | 23,7 | 32,4 | 28,6 |
| » décomposé.. | 19,2 | 23,8 | 23,4 |

Les volumes de l'acide carbonique décomposé par les groupes A et B, etc., se rapportent à des surfaces doubles de celle d'une feuille normale; après la réduction l'on a pour l'acide décomposé en huit heures :

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (158) Acide carbonique....... | 33,5 | 17,0 | 571,4 | 23,71 |
| $CO^2$ + air.............. | 99,0 | 16,6 | 705,3 | 86,61 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 94,1 | 16,8 | 703,6 | 82,07 |
| (159) Acide carbonique....... | 44,3 | 17,0 | 589,9 | 32,37 |
| $CO^2$ + air.............. | 96,5 | 16,6 | 700,3 | 83,83 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 87,8 | 16,8 | 691,2 | 75,23 |
| (160) Acide carbonique....... | 40,1 | 17,0 | 575,4 | 28,58 |
| $CO^2$ + air.............. | 97,3 | 16,6 | 701,4 | 84,66 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 91,7 | 16,8 | 699,6 | 79,53 |

| | | |
|---|---|---|
| Par l'envers . . . . . . . . . . . | $9^{cc},6$ | $21^{cc},5$ |
| Par l'endroit . . . . . . . . . . . . | 11,9 | |
| Par les deux côtés (C). . . . | 23,4 | |

L'endroit de la feuille aurait donc décomposé un peu plus d'acide que l'envers. La somme des volumes de l'acide carbonique décomposé par les deux faces du limbe, en fonctionnant séparément, a été $21^{cc},5$, volumes différant de près de 2 centimètres cubes, en moins, de celui résultant de la décomposition opérée par les deux faces du limbe ayant fonctionné simultanément dans le même milieu gazeux.

La presque égalité des volumes de l'acide transformé par les côtés opposés du limbe, on l'a déjà constatée pour la feuille de marronnier au soleil dans l'expérience des 2 et 11 août, et à l'ombre dans l'expérience du 18 septembre, et dans cette même expérience du 18 septembre, la somme des volumes de l'acide décomposé représente aussi le volume d'acide décomposé par les deux côtés de la feuille.

La feuille de platane C d'une superficie totale de 94 centimètres carrés, a transformé en oxygène, en six heures, derrière un écran, par conséquent à l'ombre, $23^{cc},4$ de gaz acide carbonique : soit pour 1 centimètre carré en une heure, $0^{cc},042$.

Expérience du 18 septembre 1866.

*Framboisier.* — Il devenait intéressant de rechercher comment se comporteraient à la lumière, dans un mélange d'air et d'acide carbonique, des feuilles très-minces dont les deux faces auraient des teintes très-différentes. J'ai choisi d'abord la feuille du framboisier dont l'endroit, d'après les cercles chromatiques était jaune-vert rabattu à $\frac{4}{10}$ de noir. Quant à l'envers, il est d'un jaune-vert extrêmement pâle; à la loupe on reconnaît qu'il est recouvert d'un léger duvet cotonneux presque blanc. Les nervures en

saillie qui ne portent pas ce duvet ont une nuance fort approchant de jaune 3 non rabattu.

Trois feuilles ayant chacune une surface de 25 centimètres carrés pour la superficie mesurée sur un seul côté du limbe, soit 50 centimètres carrés pour la superficie totale, ont été exposées à la lumière diffuse depuis huit heures du matin jusqu'à quatre heures de l'après midi. Sur la feuille A l'endroit était séquestré; sur l'autre feuille B l'envers; la feuille C avait les deux faces libres.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique........... | 26,9 [161] | 24,8 [162] | 26,5 [163] |
| Air atmosphérique. ........ | 57,5 | 64,2 | 56,0 |
| Après l'exposition : | 84,4 | 89,0 | 82,5 |
| L'acide carbonique absorbé... | 60.5 | 69,5 | 62,0 |
| » retrouvé .. | 23,9 | 19,5 | 20,5 |
| » ajouté .... | 26,9 | 24,8 | 26,5 |
| » décomposé. | 3,0 | 5,3 | 6,0 |

L'endroit de la feuille a décomposé près d'une fois autant d'acide carbonique que l'envers ; et le volume d'acide décomposé par les deux côtés de la feuille ayant fonctionné

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [161] Acide carbonique....... | 37,0 | 15,1 | 582,2 | 26,86 |
| $CO^2$ + air.............. | 96,5 | 15,3 | 702,0 | 84,41 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé .. | 73,0 | 15,1 | 665,2 | 60,55 |
| [162] Acide carbonique... ... | 34,9 | 15,1 | 569,3 | 24,77 |
| $CO^2$ + air.............. | 101,1 | 15,3 | 706,2 | 88,97 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 82,35 | 15,1 | 677,2 | 69,54 |
| [163] Acide carbonique....... | 37,0 | 15,1 | 575,2 | 26,54 |
| $CO^2$ + air.............. | 94,8 | 15,3 | 698,2 | 82,47 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé ... | 74,7 | 15,1 | 666,1 | 62,04 |

chacun séparément est plus fort de 2 centimètres cubes que le volume décomposé par les faces du limbe fonctionnant simultanément.

Le gaz acide carbonique décomposé par la feuille C en huit heures a été de 6 centimètres cubes; la surface totale étant 50 centimètres carrés, on a, pour une heure, $0^{cc},015$ par centimètre carré. Le ciel était couvert; il a plu pendant l'exposition.

EXPÉRIENCE DU 24 SEPTEMBRE 1866.

*Framboisier.* — Dans cette observation, deux feuilles ont été accolées : le groupe A par l'endroit, le groupe B par l'envers; dans le groupe C les deux feuilles ont été réunies en collant l'envers de l'une contre l'endroit de l'autre, de manière à ce que chaque côté différent fût atteint par la lumière.

Les surfaces simples (une seule face de la feuille) étaient pour chaque groupe :

| | |
|---|---|
| A.................. | $37^{cq},4$ |
| B.................. | 37,8 |
| C.................. | 33,5 |

Les feuilles furent placées à l'ombre, de midi à cinq heures, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A<br>Envers exposé. | B<br>Endroit exposé. | C<br>Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | | | |
| Acide carbonique absorbé.... | $27^{cc},2$ [164] | $23^{cc},7$ [165] | $31^{cc},4$ [166] |
| Air atmosphérique.......... | 51,9 | 70,1 | 51,3 |
| Après l'exposition : | 79,1 | 93,8 | 82,7 |
| L'acide carbonique absorbé... | 59,2 | 84,2 | 56,6 |
| » retrouvé.. | 19,9 | 9,6 | 26,1 |
| » ajouté.... | 27,2 | 23,7 | 31,4 |
| » décomposé. | 7,3 | 14,1 | 5,3 |

*Voir* les Notes (164), (165) et (166) page 403.

Ramenant ces volumes à une surface commune de 37cq4,

| | Acide carbonique. |
|---|---|
| | cc |
| Le groupe A aurait décomposé..... | 7,3 |
| » B » ..... | 14,0 |
| » C » ..... | 5,9 |

Les groupes A et B ayant des surfaces doubles de même dénomination, il faut prendre la moitié du volume d'acide décomposé pour avoir le résultat correspondant à une seule surface de la feuille de framboisier; on a ainsi :

Acide carbonique décomposé en cinq heures :

| | cc |
|---|---|
| Par l'envers d'une feuille ................ | 3,6 |
| Par l'endroit d'une feuille ............... | 7,0 |
| Par les deux côtés d'une même feuille ..... | 5,9 |

Comme dans l'observation du 17, l'endroit a décomposé à peu près une fois autant d'acide carbonique que l'envers, et la somme des volumes du gaz acide décomposé par les deux surfaces différentes agissant chacune séparément a été supérieure au volume décomposé par les mêmes surfaces fonctionnant simultanément.

La feuille de framboisier C, ayant une superficie totale de 67 centimètres carrés, a décomposé, à l'ombre, en cinq

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (164) Acide carbonique....... | 37,0 | 17,0 | 592,5 | 27,16 |
| $CO^2$ + air............... | 91,8 | 16,8 | 694,8 | 79,06 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 72,0 | 17,5 | 665,0 | 59,21 |
| (165) Acide carbonique....... | 33,0 | 17,0 | 580,7 | 23,74 |
| $CO^2$ + air............... | 105,9 | 16,8 | 714,5 | 93,79 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 96,7 | 17,5 | 703,8 | 84,16 |
| (166) Acide carbonique....... | 43,5 | 17,0 | 582,7 | 31,40 |
| $CO^2$ + air............... | 96,4 | 16,8 | 692,3 | 82,73 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 70,7 | 17,5 | 647,2 | 56,58 |

heures $5^{cc},3$ de gaz acide carbonique : $0^{cc},016$ par centimètre carré en une heure. L'expérience précédente avait donné $0^{cc},015$.

Expérience du 27 septembre 1866.

*Populus alba.*—Il est peu de feuilles offrant un contraste aussi prononcé dans la couleur de leurs surfaces opposées que celles du *Populus alba*. On a dit qu'elles sont noires en dessus et revêtues d'un duvet blanc éclatant en dessous ; il y a là de l'exagération. En m'aidant des cercles chromatiques de M. Chevreul, je trouve que l'on doit exprimer la nuance de la face supérieure, de l'endroit, par jaune-vert 5 rabattu à $\frac{5}{10}$ de noir. Quant à la face inférieure, l'envers, elle est blanche. Ses nervures peu saillantes sont recouvertes, comme le parenchyme, d'un enduit cotonneux doux au toucher, très-adhérent, formant une couche assez épaisse, assez uniforme pour ne laisser voir aucune partie colorée en vert. J'ajouterai que cet enduit cotonneux constitue, en quelque sorte, la masse de la feuille. En mesurant avec précision une section faite sur plusieurs feuilles superposées, j'ai trouvé, en moyenne, pour épaisseur :

| | mm |
|---|---|
| Près de la nervure principale. . | 0,437 |
| Au bord du limbe . . . . . . . . | 0,312 |
| Parenchyme vert. . . . . . . . . . . | 0,008 à 0,010 |

A, deux feuilles de *Populus alba* ont été accolées par leur endroit.

B, deux autres feuilles ont été accolées par leur envers.

C, deux feuilles ont été accolées de telle sorte que l'endroit de l'une adhérait à l'envers de l'autre.

La surface d'un seul côté du limbe était :

| | cq |
|---|---|
| Groupe A. . . . . . . . . . . . . . | 25,0 |
| » B. . . . . . . . . . . . . . | 35,4 |
| » C. . . . . . . . . . . . . . | 29,0 |

Les feuilles ont été exposées, à l'ombre d'un écran, de

9 heures à 5 heures, dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique.

| | Feuilles. | | |
|---|---|---|---|
| | A Envers exposé. | B Endroit exposé. | C Les deux côtés exposés. |
| Avant l'exposition : | cc | cc | cc |
| Acide carbonique.......... | 30,3 (167) | 25,2 (168) | 31,2 (169) |
| Air atmosphérique.......... | 60,7 | 62,2 | 58,9 |
| Après l'exposition : | 91,0 | 87,4 | 90,1 |
| L'acide carbonique absorbé... | 62,4 | 77,0 | 65,4 |
| » retrouvé .. | 28,6 | 10,4 | 24,7 |
| » ajouté .... | 30,3 | 25,2 | 31,2 |
| » décomposé. | 1,7 | 14,8 | 6,5 |

Ramenant ces résultats à ceux qu'eût donnés une surface simple de feuille de 29 centimètres carrés :

| | Acide carbonique. |
|---|---|
| | cc |
| Le groupe A aurait décomposé..... | 2,0 |
| » B » ..... | 12,1 |
| » C » ..... | 6,5 |

Prenant la moitié des volumes de l'acide décomposé par A et par B, qui présentaient à la lumière deux envers

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (167) Acide carbonique....... | 43,1 | 17,0 | 567,7 | 30,31 |
| $CO^2$ + air.............. | 106,2 | 17,3 | 692,8 | 91,05 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 78,8 | 19,1 | 643,8 | 62,39 |
| (168) Acide carbonique....... | 34,3 | 16,6 | 593,0 | 25,23 |
| $CO^2$ + air.......... | 99,8 | 17,3 | 708,0 | 87,44 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 89,9 | 19,1 | 696,1 | 76,96 |
| (169) Acide carbonique....... | 41,8 | 16,6 | 601,5 | 31,19 |
| $CO^2$ + air.............. | 102,8 | 17,3 | 708,0 | 90,06 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 79,1 | 19,1 | 672,3 | 65,40 |

et deux endroits, on a pour le gaz acide carbonique décomposé en huit heures :

| | |
|---|---|
| Par l'envers de la feuille ayant une surface de 29 centimètres carrés. . . . . . . . . . . . . . . . . . | cc 1,0 |
| Par l'endroit d'une feuille semblable. . . . . . . | 6,0 |
| Par les deux côtés d'une même feuille présentant une surface de 58 centimètres carrés. | 6,5 |

La face supérieure a décomposé six fois autant d'acide carbonique que la face inférieure; et la somme des volumes de l'acide décomposé par les deux surfaces différentes fonctionnant séparément a été, à un demi-centimètre cube près, égale au volume décomposé par les mêmes surfaces agissant simultanément.

Au mois d'août, le 7, on avait obtenu un résultat analogue : une feuille de *Populus alba* dont la surface d'un côté du limbe avait 27 centimètres carrés, la surface blanche cotonneuse étant recouverte de papier noirci et exposée au soleil dans une cloche en verre dépoli, a décomposé, en huit heures (de 9 heures à 5 heures), par son endroit, 9 centimètres cubes de gaz acide carbonique. Une autre feuille de même dimension, non recouverte, en a décomposé $9^{cc},4$.

La feuille C, ayant agi par ses deux côtés, a décomposé, à l'ombre, en huit heures, $6^{cc},5$ de gaz acide carbonique, sa superficie totale étant de 58 centimètres carrés : c'est $0^{cc},014$ par centimètre carré en une heure.

Dans l'expérience mentionnée à la date du 7 août, au soleil, la feuille de *Populus alba*, avec une superficie totale de 54 centimètres carrés, a décomposé en huit heures au soleil, $9^{cc},4$ d'acide carbonique : $0^{cc},022$ par centimètre carré en une heure.

Il n'est pas étonnant que les deux côtés d'une feuille de peuplier blanc ne décomposent pas sensiblement plus de gaz acide carbonique que l'endroit seul de la même feuille;

c'est après tout la seule face qui fonctionne, la face opposée, l'envers, étant recouverte d'un enduit cotonneux assez épais pour atténuer, comme le ferait un écran, l'action de la lumière.

EXPÉRIENCE DU 1er OCTOBRE 1866.

*Pêcher.* — Les deux côtés du limbe présentaient à peu près la même teinte :

Envers, jaune-vert... 3 rabattu à $\frac{5}{10}$ de noir,
Endroit, jaune-vert... 3 rabattu à $\frac{6}{10}$ de noir.

Deux feuilles, ayant chacune une surface simple de 27 centimètres carrés, ont été exposées de 10 heures à 5 heures dans des mélanges d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique. Les appareils étaient au soleil, derrière un écran de verre dépoli.

L'une des feuilles, A, était recouverte sur son endroit ; l'autre, B, l'était sur son envers :

| | Feuilles. | |
|---|---|---|
| | A | B |
| Avant l'exposition : | Envers exposé. | Endroit exposé. |
| | cc | cc |
| Acide carbonique | 28,2 (170) | 29,1 (171) |
| Air atmosphérique | 52,3 | 57,3 |
| | 80,5 | 86,4 |
| Après l'exposition : | | |
| L'acide carbonique absorbé | 58,9 | 63,9 |
| » retrouvé | 21,6 | 22,5 |
| » ajouté | 28,2 | 29,1 |
| » décomposé | 6,6 | 6,6 |

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (170) Acide carbonique | 38,9 | 18,0 | 587,0 | 28,19 |
| $CO^2$ + air | 94,5 | 19,0 | 692,2 | 80,47 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 69,3 | 20,4 | 649,7 | 58,94 |
| (171) Acide carbonique | 40,05 | 17,9 | 589,6 | 29,12 |
| $CO^2$ + air | 99,6 | 19,0 | 705,7 | 86,42 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 77,8 | 20,4 | 670,5 | 63,87 |

L'endroit de la feuille de pêcher n'a pas décomposé plus de gaz acide carbonique que l'envers : $0^{cc},018$ par centimètre carré en une heure en prenant $6^{cc},6$ pour l'acide transformé en sept heures par une surface totale de 54 centimètres carrés.

Pour les feuilles du framboisier et du peuplier, dont la face inférieure est couverte d'un enduit cotonneux presque blanc, la lumière n'agit efficacement qu'en frappant la face supérieure ; mais, pour le pêcher comme pour le marronnier et le platane, il importe peu qu'elle tombe sur l'une ou l'autre face. Avec des feuilles plus épaisses on reconnaît nettement que la face supérieure, quand elle est éclairée, décompose bien plus d'acide carbonique que la face inférieure, possédant d'ailleurs une couleur verte moins foncée; aussi un écran accolé sur cette surface en atténue-t-il singulièrement la fonction : c'est que les deux côtés du limbe se comportent avec d'autant plus d'indépendance que la distance qui les sépare est plus grande. Voici quelques mesures qui permettront de se faire une idée des différences d'épaisseur que présente le parenchyme. On avait séparé du limbe non-seulement la principale nervure, prolongement du pétiole, mais aussi des nervures secondaires apparaissant en saillie sur la face inférieure :

| Feuilles. | Epaisseur. |
|---|---|
| | mm |
| Laurier-cerise........... | 0,55 |
| Laurier-rose..... ..... | 0,38 |
| Framboisier ............ | 0,23 |
| Platane................. | 0,16 |
| Pêcher ................ | 0,15 |
| *Populus alba*...... ..... | 0,09 |
| Marronnier............. | 0,06 |

On juge assez bien de l'épaisseur d'une feuille par sa perméabilité pour la lumière, en la plaçant au soleil sur un papier albuminé sensibilisé, puis fixant ensuite l'image

produite par les procédés de la photographie. La teinte plus ou moins foncée développée sous le limbe est l'indice de la facilité ou de l'obstacle que les rayons lumineux ont éprouvé pour le traverser, et, comme terme de comparaison, on a la coloration acquise par le papier que la feuille ne couvrait pas. Ainsi, la lumière ne pénètre pas l'enduit cotonneux blanc adhérant à la face inférieure d'une feuille de *Populus alba;* seules, les nervures secondaires les moins épaisses sont traversées et admirablement reproduites sur l'image. Il suffit aussi de comparer le ton des images laissées par le laurier-cerise pour constater les difficultés que les rayons ont rencontrées; les nervures sont accentuées sur le dessin, mais le parenchyme s'est comporté comme l'aurait fait un écran opaque. L'empreinte laissée par les feuilles de marronnier prouve au contraire que la lumière les a traversées presque aussi facilement que si elles eussent été transparentes; on remarque cependant que le papier placé sous les nervures est beaucoup plus fortement impressionné que celui situé sous le limbe, ce qui tient probablement à ce que les rayons du spectre, capables d'agir sur l'iodure d'argent, ne pénètrent que difficilement les milieux jaune-bleu, ainsi que Drapper l'a reconnu depuis longtemps (172).

EXPÉRIENCE DU 7 SEPTEMBRE 1867.

*Maïs.* — On a taillé, en dehors de la nervure, dans une feuille de maïs du Mexique, deux bandes A et B de 35 centimètres carrés, mesurés sur l'un des côtés du limbe. En les comparant aux cercles chromatiques, je n'ai pu trouver une différence dans la couleur de l'endroit et de l'envers : jaune-vert 3 rabattu à $\frac{1}{10}$ de noir. La feuille était peu aqueuse; la plante portait des épis près du point de maturité.

Les deux bandes sont restées à l'ombre dans des mé-

---

(172) DRAPPER, *Annales de Chimie et de Physique,* t. XI, p. 214; 3e série.

langes d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique, depuis 10 heures jusqu'à 5 heures. Le ciel était découvert; la température à l'ombre n'a pas dépassé 22 degrés. A avait été recouvert de suif sur l'endroit, B sur l'envers.

| | Feuilles. | |
|---|---|---|
| | A<br>Envers<br>exposé. | B<br>Endroit<br>exposé. |
| Avant l'exposition : | cc | cc |
| Acide carbonique | 25,3 (173) | 24,8 (174) |
| Air atmosphérique | 56,1 | 59,3 |
| Après l'exposition : | 81,4 | 84,1 |
| L'acide carbonique absorbé | 57,9 | 61,3 |
| » retrouvé | 23,5 | 22,8 |
| » ajouté | 25,3 | 24,8 |
| » décomposé | 1,8 | 2,0 |

Chaque côté de la feuille a décomposé, à très-peu près, le même volume de gaz acide carbonique. Si l'on considère comme appartenant à une feuille unique les deux surfaces A et B, dont la surface serait alors 70 centimètres carrés, il y aurait eu $3^{cc},8$ d'acide transformé en sept heures, à l'ombre, soit $0^{cc},008$ par centimètre carré en une heure.

Expérience du 8 septembre 1867.

*Maïs*. — La faible quantité de gaz acide carbonique décomposé à l'ombre par les faces opposées de la feuille de maïs m'a décidé à faire une seconde observation, en expo-

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| (173) Acide carbonique | 36,0 | 21,5 | 575,2 | 25,26 |
| $CO^2$ + air | 96,0 | 21,3 | 694,0 | 81,32 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 71,8 | 20,6 | 658,2 | 57,94 |
| (174) Acide carbonique | 35,9 | 21,3 | 566,7 | 24,80 |
| $CO^2$ + air | 99,0 | 21,3 | 696,0 | 84,11 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé | 75,8 | 20,6 | 660,5 | 61,26 |

sant à la lumière du soleil affaiblie par un verre dépoli une bande de feuille ayant les deux côtés libres. La superficie totale était 70 centimètres carrés. L'exposition a eu lieu depuis 11 heures jusqu'à 5 heures dans un mélange d'air et d'acide carbonique.

| | |
|---|---|
| Avant l'exposition : | |
| Acide carbonique............... | $34^{cc},1$ [175] |
| Air atmosphérique.............. | 56,5 |
| Après l'exposition : | 90,6 |
| L'acide carbonique absorbé....... | 66,9 |
| » retrouvé....... | 23,7 |
| » ajouté......... | 34,1 |
| » décomposé..... | 10,4 |

Par centimètre carré, en une heure, $0^{cc},025$.

Au soleil, la feuille a décomposé trois fois autant d'acide carbonique qu'elle en avait décomposé à l'ombre dans l'observation du 7 septembre.

J'ai réuni dans un tableau l'ensemble des résultats :

---

| | Volume. | Tempér. | Pression. | Réduit. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | o | mm | cc |
| [175] Acide carbonique....... | 48,5 | 22,0 | 578,1 | 34,14 |
| $CO^2$ + air.............. | 104,7 | 20,1 | 706,3 | 90,64 |
| Après l'exposition, l'acide carbonique absorbé... | 84,0 | 20,0 | 649,3 | 66,87 |

| EXPÉRIENCES. | | VOLUMES DE GAZ ACIDE CARBONIQUE décomposé par la feuille. | | | LUMIÈRE. | ACIDE CARBONIQUE décomposé par 1 centimètre carré de feuille en 1 heure. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Envers. | Endroit. | Les deux côtés. | | |
| | | cc | cc | cc | | cc |
| I | Laurier-rose.. | " | " | 30,9 | Soleil. | 0,062 |
| II | Laurier-rose.. | " | " | 15,0 | Ombre. | 0,025 |
| III | Laurier-rose.. | 10,6 | 20,9 | 22,7 | Soleil. | 0,056 |
| IV | Laurier-rose.. | 10,0 | 14,1 | 17,7 | Ombre. | 0,051 |
| V | Laurier-rose.. | 11,3 | 11,1 | 16,2 | Ombre. | 0,055 |
| VI | Laurier-rose.. | 5,6 | 20,5 | 27,3 | Soleil. | 0,055 |
| VII | Laurier-rose.. | 6,3 | 9,2 | 14,8 | Soleil. | 0,057 |
| VIII | Laurier-rose.. | 10,0 | 17,5 | " | Ombre. | 0,046 |
| IX | Laurier-cerise. | 13,8 | 30,3 | " | Soleil. | 0,048 |
| X | Laurier-cerise. | 7,5 | 21,3 | 28,3 | Soleil. | 0,057 |
| XI | Marronnier... | 9,9 | 10,6 | " | Soleil. | 0,027 |
| XII | Marronnier... | 12,0 | 11,0 | 12,3 | Soleil. | 0,032 |
| XIII | Marronnier... | 2,1 | 2,5 | 6,5 | Ombre. | 0,017 |
| XIV | Platane....... | 9,6 | 11,9 | 23,4 | Soleil. | 0,042 |
| XV | Framboisier... | 3,0 | 5,3 | 6,0 | Ombre. | 0,015 |
| XVI | Framboisier. . | 3,6 | 7,0 | 5,6 | Ombre. | 0,016 |
| XVII | Populus alba | 1,0 | 6,0 | 6,9 | Ombre. | 0,014 |
| XVII *bis* | Populus alba | " | 9,0 | 9,4 | Soleil. | 0,022 |
| XVIII | Pêcher....... | 6,6 | 6,6 | " | Soleil. | 0,018 |
| XIX | Maïs......... | 1,8 | 2,0 | " | Ombre. | 0,008 |
| XX | Maïs......... | " | " | 10,4 | Soleil. | 0,025 |

En résumé, on voit que la face supérieure, l'endroit des feuilles épaisses, rigides des lauriers, a décomposé plus de gaz acide carbonique que la face inférieure, l'envers. Au soleil, la plus grande différence a été dans le rapport de 4 : 1 ; la plus faible :: $1\frac{1}{2}$ : 1. Le rapport moyen serait celui de 102 : 44. A l'ombre, la différence n'a pas dépassé 2 : 1. Il y a eu égalité dans l'expérience V ; les trois observations faites à la lumière diffuse donneraient en moyenne et approximativement le rapport 4 : 3.

Pour les feuilles de laurier, soit au soleil, soit à l'ombre, dans la moitié des observations, la somme des volumes

du gaz acide carbonique décomposé par chacune des faces du limbe, agissant séparément, a excédé le volume de l'acide carbonique décomposé par les deux faces du limbe fonctionnant simultanément; dans l'autre moitié, la somme des volumes d'acide décomposé séparément par chacun des côtés de feuilles placées dans des appareils distincts a été égale au volume d'acide décomposé par les deux côtés d'une seule et même feuille.

Les feuilles à parenchyme très-mince, mais dont l'endroit et l'envers ont des teintes de nuance tellement tranchées, que l'on peut dire que le limbe n'est coloré en vert que sur sa face supérieure, ont offert des résultats analogues à ceux fournis par les feuilles plus épaisses. Ainsi, le volume d'acide carbonique décomposé par l'endroit et par l'envers de la feuille du framboisier, a été :: 2 : 1. Pour la feuille du *Populus alba*, on trouve le rapport 6 : 1, ce qui n'a pas lieu de surprendre, puisque, à cause de l'enduit cotonneux blanc dont elle est revêtue, la partie inférieure est en quelque sorte à l'abri de la lumière. On remarquera que, pour le framboisier de même que pour les lauriers, la somme des volumes du gaz acide décomposé séparément par la face supérieure et par la face inférieure a excédé de beaucoup le volume d'acide que les deux faces ont décomposé quand elles appartenaient à une feuille unique.

Les feuilles à parenchyme très-mince, celles du platane, du marronnier, du pêcher, n'ont pas réduit sensiblement plus d'acide carbonique par leurs parties supérieures que par leur partie inférieure. C'est surtout vrai pour les feuilles de maïs dont la structure anatomique, la nuance, sont les mêmes sur les deux côtés du limbe.

Il ressort de l'ensemble de ces faits que, sous l'influence de la lumière, la face supérieure des feuilles agit sur le gaz acide carbonique avec plus d'énergie que la face inférieure. Comme la face supérieure des feuilles du laurier-rose, du laurier-cerise, du marronnier, du *Populus*

*alba*, du pêcher, est à peu près dépourvue de stomates, il y aurait lieu d'en être surpris, s'il n'était établi depuis longtemps que les plantes aquatiques, les cactus, l'épiderme des fruits verts et charnus, bien que privés de ces organes, réduisent néanmoins l'acide carbonique ([176]). Mais, sans assigner à ces ouvertures pratiquées dans le tissu épidermique la fonction d'absorber l'acide carbonique ou celle d'éliminer du parenchyme l'oxygène fourni par ce gaz, on pouvait croire que, dans les feuilles où elles existaient, elles concourraient pour une certaine part à l'accomplissement du phénomène de l'assimilation du carbone. Il ne semble pas cependant qu'il en soit ainsi. Dans l'expérience VIII, je ne me suis pas borné, ainsi que je l'ai fait généralement, à coller une bande de papier noir sur la face inférieure de la feuille de laurier-rose exposée pendant huit heures à la lumière dans un mélange d'air atmosphérique et de gaz acide carbonique; j'ai enduit cette surface avec du suif, de manière à en boucher, à en obstruer tous les stomates; or, on a vu que, malgré cette disposition, la partie supérieure de la même feuille a fonctionné avec autant d'activité que si les stomates fussent restées ouverts.

Ainsi, chacune des deux faces du limbe d'une feuille, bien qu'avec une énergie différente, concourt à la fixation du carbone dans l'organisme végétal, ou, comme je l'ai dit en commençant, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène résultant de la décomposition simultanée de l'acide carbonique et de l'eau : $CO^2HO$ donnant lieu à une émission d'oxygène $O^2$ et à CO, H exprimant la composition brute du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui, en fixant ou abandonnant les éléments de l'eau, peut donner naissance à ces corps que l'on s'est cru autorisé à désigner sous le nom d'*hydrates de carbone*, tels que le sucre, l'amidon, les ligneux, et que, par

---

([176]) De Candole, *Physiologie*, p. 143; Paris, 1843.

le fait, une feuille élabore aussitôt qu'elle est frappée par un rayon de lumière.

L'idée de considérer la production du glucose et de ses congénères comme l'acte principal des organes aériens des plantes a contre elle l'abondance des matières sucrées dans les tiges, les racines, et surtout le développement des mêmes matières pendant la germination, alors que l'appareil foliacé n'est pas encore constitué. Mais la germination se borne à transformer l'amidon en glucose, en sucre, en cellulose; elle n'apporte aucun élément combustible; tout au contraire, l'embryon, pour se nourrir, brûle ceux qui préexistent dans la graine.

Si l'on envisage la vie végétale dans son ensemble, on est convaincu que la feuille est la première étape des glucoses que, plus ou moins modifiés, on trouve répartis dans les diverses parties de l'organisme; que c'est la feuille qui les élabore aux dépens de l'acide carbonique et de l'eau. Dans le maïs, le froment, etc., l'accumulation des principes sucrés a lieu dans la tige jusqu'à l'époque de la floraison; puis tout ce qui a été accumulé disparaît pour concourir à la formation de la graine. Dans la betterave, le réceptacle, c'est la partie charnue de la racine. Mais quand il n'y a ni tige ni racine, où se dépose, où se rassemble la matière sucrée élaborée par la feuille? Dans la feuille elle-même, qui prend alors une extension considérable. L'exemple le plus frappant que je puisse présenter est l'agave américain, le maguey, la *vigne* des Mexicains, dont la culture s'étendait, du temps de Montézuma, aussi loin que la langue aztèque. Les feuilles de l'agave partent toutes du collet de la racine; elles atteignent jusqu'à 2 mètres de longueur, 20 centimètres de largeur, et jusqu'à 1 décimètre d'épaisseur au point d'attache. Pendant quinze à vingt ans, ces feuilles élaborent et accumulent du glucose jusqu'au moment où la hampe, qui portera les fleurs et les fruits, commence son évolution. Alors les feuilles, am-

ples, coriaces, épineuses, après être restées pendant des années penchées vers la terre, se redressent en se rapprochant d'un bourgeon conique, comme pour le couvrir, le protéger. Il y a là un mouvement graduel très-apparent qui semble obéir à une volonté. Le bourgeon s'allonge avec une étonnante rapidité; bientôt il forme une hampe de 5 à 6 mètres. C'est le travail de la reproduction de la graine qui s'accomplit, et c'est en l'empêchant que l'Indien se procure l'ample récolte de la séve, l'*eau de miel* avec laquelle, par la fermentation, il prépare le *pulque,* sa boisson enivrante de prédilection. Un plant d'agave, dans les environs de Cholula, émet en quatre ou cinq mois près de 1 mètre cube de liquide sucré, après quoi il meurt épuisé, comme il serait mort épuisé si l'on eût laissé la hampe se développer et porter des fleurs et des fruits. Un agave rend donc en quatre mois environ 100 kilogrammes de matière saccharine que ses feuilles avaient préparée et conservée pendant des années ([177]). Quant à ce sucre, son origine n'est pas douteuse : il vient de l'acide carbonique et de l'eau décomposés par les feuilles.

## MÉMOIRE SUR LA FORME CLINORHOMBIQUE A LAQUELLE ON DOIT RAPPORTER L'HARMOTOME ET LA VÖHLÉRITE,

### d'après de nouvelles recherches sur la dispersion de leurs axes optiques;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

On connaît maintenant un assez grand nombre de cristaux, naturels ou artificiels, dont la forme n'a pu être déterminée exactement que par l'examen de leurs propriétés optiques biréfringentes. Les deux nouveaux exemples

([177]) BOUSSINGAULT, *Sur le Pulque,* Rapport fait à la Commission impériale du Mexique.

fournis par l'harmotome et la Wöhlérite prouvent d'autant mieux la nécessité de cet examen, que les cristaux des deux substances paraissent réellement dériver d'un prisme rhomboïdal droit, aussi bien par l'apparente symétrie de leurs formes extérieures que par l'orientation du plan où sont situés leurs axes optiques. Les dispersions de divers genres que ces axes sont susceptibles de présenter (1) sont si faibles et si difficilement appréciables, par suite du peu de transparence des cristaux de Wöhlérite et de la structure complexe des cristaux d'harmotome, que leur observation avait été trop incomplète jusqu'à ces derniers temps, pour qu'il fût permis d'en rien conclure sur le système cristallin qu'elles peuvent servir à caractériser.

Comme on le verra plus loin, c'est une remarque de M. Axel Gadolin qui m'a amené à reprendre attentivement l'étude des phénomènes de dispersion, d'abord dans l'harmotome, puis dans la Wöhlérite, et par suite à modifier le type cristallographique auquel on rapportait généralement ces deux minéraux.

### *Harmotome.*

Il y a quelques années (2), j'ai fait voir qu'il n'existait pas de cristaux simples d'harmotome, et que ceux de Strontian en Écosse (morvénite), regardés jusqu'ici comme tels, offraient en réalité une macle par pénétration de deux individus principaux. L'orientation particulière du plan des axes optiques, dans chacun des cristaux dont se composent les groupements les moins compliqués, m'avait fait rapporter leur forme cristalline à un prisme rhomboïdal droit de 124° 47′; j'avais ainsi été conduit à admettre que

---

(1) *Voir* mon *Mémoire sur l'emploi du Microscope polarisant* (*Annales des Mines*, 6e série, t. VI, année 1864).

(2) *Sur l'emploi des propriétés optiques biréfringentes pour la détermination des espèces cristallisées;* 2e Mémoire (*Annales des Mines*, t. XIV, année 1858).

ce prisme présentait ordinairement une sorte d'hémiédrie ou plutôt d'hémimorphie particulière qui ne laissait subsister qu'une moitié de l'octaèdre rhomboïdal fondamental, composée de quatre faces parallèles deux à deux et situées dans une même zone.

Plus récemment j'avais constaté, dans les modifications que la chaleur apporte à la position des axes optiques et de leur plan (1), un phénomène peu compatible avec l'hypothèse d'une forme primitive rhombique; mais la faible transparence des lames sur lesquelles j'avais opéré, le grand écartement de leurs axes optiques qui rendait l'examen des deux systèmes d'anneaux à peu près impossible dans l'air, enfin l'absence presque complète de dispersion, m'avaient fait croire à une anomalie résultant de la structure toujours très-complexe des cristaux.

Dans un Mémoire publié vers le milieu de 1867 « Sur la déduction d'un seul principe de tous les systèmes cristallographiques » (2), M. Axel Gadolin émet l'idée que les cristaux d'harmotome pourraient bien appartenir au système clinorhombique, et qu'alors leurs formes n'offriraient plus aucune hémiédrie.

Désirant vérifier l'exactitude de cette idée, qui m'avait été communiquée par M. Gadolin dès le mois de juin 1867, j'ai taillé de nouvelles lames normales à la bissectrice *positive*, sur des cristaux bien transparents de *morvénite* d'Écosse dont je suis redevable à l'amitié de M. Maskelyne, et j'ai pu y constater, soit dans l'huile, soit dans l'air, une dispersion *tournante* assez notable. Grâce à un écartement des axes optiques plus faible que celui de mes anciennes plaques, j'ai pu aussi m'assurer directement que le déplacement imprimé par la chaleur au plan où ces axes sont compris est

---

(1) *Nouvelles recherches sur les propriétés optiques des cristaux naturels ou artificiels*, insérées dans les *Mémoires présentés par divers savants à l'Institut impérial de France*, t. XVIII, année 1867.

(2) *Mémoires de la Société des Sciences de Finlande*, année 1867.

bien une rotation analogue à celle que j'ai signalée dans le borax et la Heulandite.

Il est donc maintenant hors de doute que le type cristallin de l'harmotome est le prisme rhomboïdal oblique, et que les *fig.* 185, 186 et 187 (*Pl. XXXI* et *XXXII*) de l'Atlas de mon *Manuel de Minéralogie* doivent être retournées de manière à ce que le plan à stries croisées, désigné par $p$, devienne le plan de symétrie de la nouvelle forme. Le plus simple est alors de regarder les faces $b^{\frac{1}{2}}$ de ces figures comme constituant les faces latérales $m$ du nouveau prisme primitif, l'une des anciennes faces $m$ comme la base de ce prisme, et l'autre comme la troncature $h^1$, tangente à son arête obtuse. Les *fig.* 1 à 5 (*Pl. III*), qui représentent les principales combinaisons de formes observées, portent les nouveaux symboles dont les relations avec les anciens sont les suivantes :

| Nouveaux symboles. | | Anciens symboles. |
|---|---|---|
| Notation Des Cloizeaux. | Notation Miller. | Notation Des Cloizeaux |
| $m$ | 110 | $b^{\frac{1}{2}}$ |
| $h^1$ | 100 | $m$ |
| $p$ | 001 | $m$ |
| $h^{\frac{5}{3}}$ | 410 | $b^{\frac{1}{8}}$ |
| $h^{\frac{7}{3}}$ | 520 | » |
| $g^1$ | 010 | $p$ |
| $o^1$ | 101 | $h^{\frac{7}{4}}$ |

Les *fig.* 1, 2 et 3 se rapportent aux macles simples qui constituent la *morvénite* d'Écosse et la plupart des cristaux d'Oberstein, la *fig.* 1 représentant les petits cristaux transparents particulièrement désignés sous le nom de *morvénite* par Thomson, et les *fig.* 2 et 3 les gros cristaux blancs, translucides, qui les accompagnent à Strontian en

Écosse (1); les *fig.* 4 et 5 sont les doubles macles en croix si communes à Andréasberg.

Dans les premières, les deux individus s'enchevêtrent l'un dans l'autre en formant quatre secteurs d'étendue généralement très-inégale. Théoriquement, ces secteurs doivent se rencontrer suivant deux plans rectangulaires entre eux, l'un parallèle à la base et l'autre parallèle à la modification très-simple $a^1$, dont l'inclinaison sur cette base est précisément de 90 degrés; mais en réalité, les secteurs ne se joignent le plus souvent que d'une manière imparfaite, et il existe entre leurs côtés de petits canaux plus ou moins sinueux (*fig.* 6). Il est facile de s'en assurer en faisant traverser des lames très-amincies suivant le plan de symétrie par des rayons parallèles de lumière polarisée.

Dans les macles en croix des *fig.* 4 et 5, deux individus déjà composés se pénètrent de manière à avoir leurs plans de symétrie perpendiculaires entre eux; mais leur entre-croisement, au lieu de s'opérer par des plans inclinés de 135 degrés sur la base et très-voisins de la modification $e^1$, se fait en général par des surfaces irrégulières et dentelées; cependant la direction du plan théorique d'assemblage est quelquefois indiquée par une série de lamelles excessivement minces remplissant le petit intervalle, alors sensiblement rectiligne, qui existe entre les deux individus (*fig.* 7).

On sait qu'il est très-difficile d'obtenir, sur les cristaux d'harmotome, des mesures d'angles un peu précises. Il ne peut en être autrement, car, indépendamment des stries croisées dont les points de rencontre forment sur le plan de symétrie $g^1$ deux lignes légèrement saillantes rectangulaires entre elles, la base $p$ est presque toujours plus ou moins fortement ondulée parallèlement à son intersection avec $h^1$, et les faces $m$ sont finement striées dans la direc-

(1) Dans les macles de la forme *fig.* 3, les deux extrémités offrent ordinairement un aspect assez dissymétrique, par suite du développement très-inégal des faces $h^1$ à l'avant et à l'arrière du cristal.

tion de l'arête $\frac{m}{g^1}$; de plus, les individus dont se composent les macles ne sont presque jamais assemblés d'une manière assez parfaite pour que les quatre faces $h^1$ et ${}_1y$ d'un cristal semblable à celui que représente la *fig.* 1 se trouvent exactement dans une même zone avec les deux bases $p$; il en est de même pour les faces antérieures et postérieures $m\,h^1\,m$ qui devraient former une seule zone verticale. Ce n'est donc que par exception, et en opérant sur de très-petits cristaux de *morvénite* de Strontian, qu'on arrive à se procurer les incidences $pm$ et $mh^1$ avec quelque exactitude.

En combinant les résultats anciennement connus avec ceux que m'a fournis une nouvelle série d'observations assez nombreuses, voici le tableau des incidences auxquelles j'ai cru pouvoir m'arrêter :

$$b : h :: 1000 : 1007{,}00 \quad D = 818{,}02 \quad d = 575{,}19$$

| | |
|---|---|
| Angle plan de la base........ | 109° 46′ 27″ |
| Angle plan des faces latérales.. | 109. 10. 50 |
| Inclinaison de $d$ sur $h$........ | 124. 50. 0 |

| | Angles calculés. | Angles mesurés. |
|---|---|---|
| * $mm$ ...... | 120° 1′ 0″...... | 120° 1′ 0″ Köhler. |
| $mh^1$....... | 150. 0.30....... | 150. 0.24 moy. Dx (1).<br>149.32. 0 Phill. (2). |
| $mg^1$....... | 119.59.30....... | 120.15. 0 moy. Dx.<br>120.56. 0 Phill. |
| $h^{\frac{5}{3}}h^1$..... | 171.47. 0....... | 171. 4. 0 Phill. |
| $h^{\frac{5}{3}}g^1$.... | 98.13. 0....... | » |
| $h^{\frac{7}{3}}h^1$...... | 167. 0. 0....... | 166.30. 0. Dx. |
| $mh^{\frac{7}{3}}$...... | 163. 0. 0....... | 162° 50′ à 163° Dx. |
| $h^1g^1$....... | 90. 0. 0....... | » |

(1) Dx. = Des Cloizeaux.
(2) Phill. = Phillips.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $po^1$ | ........ | 144° 18′ 0° ..... | » |
| $o^1h^1$ | ....... | 160.32. 0 ....... | » |
| $po^{\frac{2}{7}}$ | ...... | 131.49. 0 ....... | 131° à 132° Dx. |
| *$ph^1$ | ........ | 124.50. 0 ....... | 124.50′ 0″ net, Dx.<br>124.53. 0 moy. Dx.<br>125. 5. 0 Phill. |
| $o^1{}_1o$ sur $h^1$.. | | 71.24. 0 ...... | » |
| $h^1{}_1y$ adj.... | | 110.20. 0 ....... | 110.28. 0 moy. Dx.<br>110.26. 0 Phill.<br>111.15. 0 Köhler. |
| $h^1{}_1y$ sur $p$.. | | 69.40. 0 ....... | 69.39. 0 moy. Dx. |
| $pm$ | ........ | 119.39. 0 ...... | 119. 5. 0 env. Dx. |
| $mu$ adj.... | | 120.42. 0 ....... | 120° 45′ à 121° 37′ Dx.<br>121. 6 Lévy.<br>121.28 Köhler. |
| $mu$ sur $g^1$.... | | 89.23. 0 ....... | 89. 2 moy. Dx. |
| *$pa^1$ | ......... | 90. 0. 0 ....... | plan d'assemblage des macles simples. |
| $pe^1$ | ........ | 134.42. 0 ........ | face voisine du plan d'assemblage des macles en croix. |

Au lieu de la forme $h^{\frac{5}{3}}$ de Phillips, j'ai observé le prisme $h^{\frac{7}{3}}$ sur plusieurs cristaux de morvénite, et au lieu de la forme $o^1$, donnée dans le *Manual of the Mineralogy of Great Britain and Ireland* de MM. Greg et Lettsom, j'ai souvent rencontré, sur les gros cristaux de Strontian, la face $o^{\frac{2}{7}}$ fortement cannelée horizontalement.

Il existe deux clivages principaux, l'un facile et assez net, parallèle au plan de symétrie $g^1$, l'autre moins facile, parallèle à la base $p$.

Le plan des axes optiques et leur bissectrice aiguë *positive* sont perpendiculaires au plan de symétrie.

La disposition des anneaux colorés, dans des plaques

normales aux deux bissectrices, m'avait fait admettre autrefois que les axes optiques *moyens* étaient situés exactement dans le plan bissecteur de l'angle $ph^1$ ; mais je me suis assuré depuis qu'il n'en était pas tout à fait ainsi. Il résulte en effet d'un grand nombre d'observations faites à 15 degrés centigrades, à l'aide de deux Nicols croisés à angle droit, sur la direction où l'extinction maximum a lieu dans deux secteurs voisins de plusieurs lames de *morvénite* parallèles au plan de symétrie :

1° Que le plan des axes correspondant aux rayons rouges fait des angles d'environ

25° 42′ avec une normale à $p$,
29.28 avec une normale à $h^1$ ;

2° Que le plan des axes correspondant aux rayons bleus fait des angles d'environ

25° 5′ avec une normale à $p$,
30.5 avec une normale à $h^1$.

Il y a donc un écart d'environ 0° 37′ entre le plan des axes *rouges* et le plan des axes *bleus*, ce qui explique la dispersion *tournante* qui se manifeste par des couleurs assez sensibles dans les lames d'harmotome bien transparentes et normales à la bissectrice *aiguë*, examinées à l'aide du microscope polarisant.

Parmi les plaques de *morvénite* qui m'ont permis, comme je l'ai dit plus haut, d'étudier de nouveau l'action de la chaleur sur l'écartement et l'orientation des axes optiques, la plus parfaite m'a donné dans l'huile, pour les rayons rouges et à 24 degrés centigrades : $2H_a = 87° 2′$. Si l'on compare ce nombre avec ceux que j'ai publiés dans mon *Manuel de Minéralogie*, on verra que les axes optiques offrent des écartements très-variables, suivant les échantillons.

La plaque précédente, placée dans l'étuve du microscope de manière à présenter ses axes optiques dans un plan

horizontal, perpendiculaire au plan de polarisation, laisse voir, lorsqu'on l'incline suffisamment à droite et à gauche, la plus grande partie de la barre qui traverse l'anneau central de chaque système. Une élévation de température produit le rapprochement des axes et la déformation de chaque anneau central décrits dans mes *Nouvelles recherches sur les propriétés optiques des cristaux naturels ou artificiels*, pendant que les deux barres transversales tendent à s'incliner en sens contraire et se déplacent d'une même quantité, l'une au-dessus, l'autre au-dessous du plan horizontal qui les contenait d'abord. Ce déplacement, qui indique une rotation du plan des axes optiques, est à peine sensible entre 15 et 80 degrés centigrades ; mais à partir de 90 degrés, il devient très-visible et il augmente avec la température. Ce qui lui donne un caractère particulier et assez anomal, c'est que, dans une de mes expériences où la température a été élevée jusqu'à 160 degrés centigrades, son augmentation a toujours été croissant pendant le refroidissement de l'étuve, de 160 à 108 degrés environ; au moment du déplacement maximum, l'angle dont le plan des axes avait tourné paraissait être au moins égal, sinon supérieur, à celui que j'ai pu mesurer dans le borax. A 92 degrés, les barres transversales se rapprochaient de la position horizontale et commençaient à marcher vers leur première orientation, mais elles n'ont repris exactement cette orientation qu'environ trente minutes après le retour des thermomètres de l'étuve à leur point de départ. Dans d'autres expériences, en maintenant la température entre 50 et 52 degrés centigrades, il a fallu de douze à quinze minutes pour que le déplacement des barres devînt sensible ; au bout de quinze à trente autres minutes, ce déplacement avait atteint son maximum. Les lampes étant enlevées, le mouvement de retour des barres ne devenait guère visible que dix à douze minutes après que les thermomètres avaient commencé à

baisser, et trente à quarante-cinq nouvelles minutes s'écoulaient ensuite jusqu'à ce que leur position initiale fût exactement retrouvée.

L'harmotome est jusqu'ici la seule substance cristallisée qui présente un retard considérable entre le moment où s'y manifestent certains phénomènes optiques et celui où l'on modifie sa température. Ce retard, produit par des causes probablement assez complexes, parmi lesquelles il faut sans doute compter le changement dans l'état d'hydratation de la substance, signalé par M. Damour, est d'autant plus remarquable, que la plaque principalement soumise à mes observations n'a pas plus de 2 millimètres de côté sur $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur; or ces dimensions sont bien inférieures à celles des lames que j'introduis habituellement dans mon étuve, et sur lesquelles les modifications thermiques et optiques m'ont toujours paru à peu près simultanées.

### *Wöhlérite.*

Dans mon *Manuel de Minéralogie*, j'ai décrit les cristaux de Wöhlérite comme pouvant se dériver d'un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 90 degrés. Dans la position que j'avais été conduit à leur assigner, en consultant l'orientation de leurs axes optiques, ils paraissaient offrir un certain nombre de formes homoèdres, associées à des formes hémièdres ou hémimorphes analogues à celles que j'avais signalées dans l'harmotome. Depuis que j'ai reconnu que ce dernier minéral appartenait en réalité au système clinorhombique, j'ai cherché s'il n'en serait pas de même pour la Wöhlérite, dont toutes les formes seraient alors homoèdres. Mais ici l'étude des divers genres de dispersion est rendue difficile par la couleur jaune et par la transparence imparfaite que la substance présente, même en lames très-minces; de plus, contrairement à ce qui se voit dans l'harmotome, tandis que la dispersion propre des axes optiques est assez notable, les dispersions *horizontale* et *tournante*, qui doivent être recherchées dans les plaques

normales aux deux bissectrices, sont au contraire peu marquées. Cependant, en examinant dans l'huile des lames minces, placées de manière à avoir le plan de leurs axes optiques horizontal et perpendiculaire au plan de polarisation, j'ai observé, dans les lames normales à la bissectrice obtuse (*positive*), de faibles bordures bleues et rouges disposées, en se contrariant, au-dessus et au-dessous des barres qui traversent les deux systèmes d'anneaux; ces couleurs annoncent donc l'existence d'une dispersion *tournante* appréciable : dans les lames normales à la bissectrice aiguë *négative*, la barre transversale de chaque système est bordée d'un côté par du bleu très-pâle, et du côté opposé par du jaune également pâle; la dispersion *horizontale* y est donc faiblement indiquée. D'ailleurs, dans les premières comme dans les secondes lames, les bordures d'un système d'anneaux sont souvent d'une couleur notablement plus vive que celles de l'autre système; mais cette apparente dissymétrie provient uniquement de l'imperfection des plaques et surtout de la transparence inégale dont jouissent leurs diverses parties, par suite de fissures intérieures.

Les cristaux de Wöhlérite doivent donc être rapportés à un prisme rhomboïdal oblique dont le plan de symétrie est normal au plan qui contient leurs axes optiques. La forme primitive, dont le choix paraît le plus convenable, est un prisme très-voisin de 90 degrés, offrant un clivage facile, quoique interrompu, parallèlement à son plan de symétrie, et des clivages difficiles suivant ses faces latérales $m$ et suivant le plan $h^1$, qui passe par les diagonales horizontales de ses bases.

Les *fig.* 1 à 9 (*Pl. III*) représentent l'aspect réel des cristaux qui portent les diverses combinaisons de formes que j'ai observées. La *fig.* 10 est la projection sur $h^1$ d'un cristal mesuré par Dauber et regardé par lui comme orthorhombique (*Poggendorff's Annalen*, t. XCII, p. 242). La projection sphérique (*fig.* 11), faite sur le plan de symé-

trie, montre les principales zones dans lesquelles sont comprises toutes les formes connues jusqu'à ce jour.

Les dimensions de la forme primitive et les incidences calculées, comparées aux incidences mesurées directement, sont données dans le tableau suivant :

$b : h :: 1000 : 487,8112$ $D = 687,8636$ $d = 725,7450$

Angle plan de la base........ 86° 56′ 17″,8
Angle plan des faces latérales.. 103.50.37
Inclinaison de $d$ sur $h$....... 109.15′

| | Calculé. | Mesuré. |
|---|---|---|
| $mm$ avant... | 90° 14′ 0″...... | 90° 3′ à 30′ Dx (1). |
| $mm$ sur $g^1$... | 89.46. 0....... | 90. env. Dx. |
| $h^1 h^{\frac{9}{5}}$....... | 164. 7. 0....... | 164° 15′ Dx. |
| $h^{\frac{9}{5}} g^1$...... | 105.53. 0....... | » |
| $h^1 h^3$....... | 153.32. 0....... | 153.29 moy. Dx.<br>152.55 Dau. (2). |
| $h^3 g^1$....... | 116.28. 0....... | 116.30 Dx.<br>116.51 Dau. |
| * $h^1 m$....... | 135. 7. 0....... | 135. 7 moy. Dau.<br>135.16 moy. Dx. |
| $mg^1$....... | 134.53 0....... | 134.54 moy. Dau.<br>134.59 moy. Dx. |
| $h^1 g^3$....... | 116.39.30....... | 116.32 moy. Dx.<br>116.14 Dau. |
| $g^3 g^1$....... | 153.20.30....... | 153° à 153° 20′ Dx.<br>153° 30′ Dau. |
| $h^1 g^2$....... | 108.30. 0....... | 108.58 moy. Dx.<br>107.39 Dau. |
| $g^2 g^1$....... | 161.30. 0....... | 161.15 Dau. |
| $mg^3$ adjac.. | 161.32.30....... | 161.35 Dx. |
| $mg^3$ sur $g^1$.. | 108.13.30....... | 108.40 Dx. |
| $mg^2$....... | 153.23. 0....... | 153.40 Dx. |
| $g^3 g^2$....... | 171.50.30....... | 172. 0 Dx. |
| $h^1 g^1$....... | 90. 0. 0....... | 90. 0 Dx. |

(1) Dx. = Des Cloizeaux.
(2) Dau. = Dauber.

| | | |
|---|---|---|
| * $o^1h^1$ | 136° 42′ 0″ | 136° 42′ Dx.<br>138. 0 Dau. |
| $o^1p$ | 152.33. 0 | 152.32 Dx. |
| * $ph^1$ antér. | 109.15. 0 | 109 15 moy. Dx.<br>110.25 moy. Dau. |
| $pa^1$ adjac. | 140.49. 0 | 140.48 moy. Dx.<br>140.15 Dau. |
| $a^1h^1$ adjac. | 109.56. 0 | 109.34 moy. Dx.<br>108° 45′ à 109° 40′ Dau. |
| $pa^{\frac{1}{2}}$ adjac. | 113.41. 0 | 113. 0 env. Dx. |
| $a^{\frac{1}{2}}h^1$ adjac. | 137. 4. 0 | 138.35 (?) Dau. |
| $ph^1$ postér. | 70.45. 0 | » |
| | | |
| $pe^2$ | 161.30. 0 | 162.45 Dau. |
| $e^2g^1$ | 108.30. 0 | » |
| $pe^1$ | 146.12. 0 | 145° 35′ ; 52′ Dx.<br>146.15 Dx.<br>146.14 Dau. |
| $e^1g^1$ | 123.48. 0 | 123° 10′; 50′ Dx.<br>124.15; 25 Dx.<br>124. 7 Dau. |
| $pe^{\frac{1}{2}}$ | 126.45. 0 | » |
| $e^{\frac{1}{2}}g^1$ | 143.15. 0 | 143° à 143° 10′ Dx. |
| $pg^1$ | 90. 0. 0 | 90° Dx. |
| | | |
| $pd^{\frac{1}{2}}$ | 142.57. 0 | 142° 35′; 143° Dx.<br>143° 30′ Dx. |
| $d^{\frac{1}{2}}m$ | 140.34. 0 | 140.35 Dx. |
| $pm$ antér. | 103.31. 0 | 103.15 env. Dx. |
| $pb^{\frac{1}{2}}$ adjac. | 130.10. 0 | 129° 35′ à 131° 30′ Dx. |
| $b^{\frac{1}{2}}m$ | 126.19. 0 | 125. 5 à 126 Dx. |
| $pb^{\frac{1}{4}}$ adjac. | 106.48. 0 | » |
| $b^{\frac{1}{4}}m$ | 163.12. 0 | » |
| $pm$ postér. | 76.29. 0 | » |

| | | |
|---|---|---|
| $ph^3$ antér... | 107° 10′ 0″...... | 107° 5′ Dx. |
| $px$ adjac... | 137.20. 0....... | » |
| $pa_3$ adjac... | 111.13. 0....... | 110. env. Dx. |
| $ph^3$ postér.. | 72.50. 0....... | » |
| $a_3h^3$ adjac.. | 141.37. 0....... | » |
| $py$........ | 129.30. 0....... | » |
| $pg^3$ antér... | 98.30. 0....... | 98.10 Dx. |
| $p\varphi$ adjac.... | 117.43. 0....... | » |
| $pg^3$ postér.. | 81.30. 0....... | 80.40 Dx. |
| $\varphi g^3$ adjac... | 143.47. 0....... | 143. env. Dx. |
| $pg^2$ antér..... | 96. 0. 0....... | 95.35 env. Dx. |
| $e^2h^1$ antér.. | 108.13. 0....... | » |
| $xh^1$ adjac... | 108.53. 0....... | » |
| $d^{\frac{1}{2}}h^1$ adjac.. | 130.53. 0....... | 131.12 moy. Dx.<br>130.49 Dau. |
| $e^1h^1$ antér.. | 105.54. 0....... | 106.10 moy. Dx.<br>106.54 Dau. |
| $e^1h^1$ postér.. | 74. 6. 0....... | 73.20 moy. Dx.<br>73.31 Dau. |
| $d^{\frac{1}{2}}e^1$....... | 155. 1. 0....... | 155. 3 moy. Dx. |
| $e^1b^{\frac{1}{2}}$...... | 147.37. 0....... | 147.30 Dx.<br>147.43 Dau. |
| $b^{\frac{1}{2}}a_3$...... | 155.15. 0....... | 155. 0 Dx. |
| $b^{\frac{1}{2}}h^1$ sur $a_3$. | 106.29. 0....... | 106° 25′ à 45′ Dx.<br>105 44 Dau. |
| $b^{\frac{1}{2}}h^1$ sur $e^1$. | 73.31. 0....... | 73.33 moy. Dx. |
| $a_3h^1$ adjac.. | 131.14. 0....... | 131.30 Dx.<br>130.10 Dau. |
| $a_3d^{\frac{1}{2}}$ sur $e^1$. | 97.53. 0....... | 97.40 Dx. |
| $a_3h^1$ sur $e^1$. | 48.46. 0....... | 49. 8 moy. Dx. |
| $yh^1$ adjac... | 121.27. 0....... | 120.57 Dau. |
| $e^{\frac{1}{2}}h^1$ antér.. | 101.23. 0....... | 101° 45′ à 102° 20′ Dx. |
| $e^{\frac{1}{2}}h^1$ postér. | 78.37. 0....... | 78.18 moy. Dx. |

| | | |
|---|---|---|
| $\varphi h^1$ sur $b^{\frac{1}{4}}$... | 101°48′ 0″...... | 102° 10′ env. Dx. |
| $b^{\frac{1}{4}} h^1$ adjac.. | 121.46. 0....... | » |
| | | |
| $g^1 y$....... | 134.12. 0....... | 134.18 Dau. |
| $g^1 d^{\frac{1}{2}}$....... | 115.56. 0....... | 115.18 moy. Dx. |
| $g^1 o^1$....... | 90. 0. 0....... | » |
| | | |
| $g^1 \varphi$....... | 143. 8. 0....... | 143° 15′ à 143° 30′ Dx. |
| $g^1 b^{\frac{1}{2}}$...... | 123.41. 0....... | 123.49 moy. Dx. |
| $\varphi b^{\frac{1}{2}}$....... | 160.33. 0....... | 160.30 Dx. |
| $g^1 x$....... | 108.26. 0....... | » |
| $g^1 a^1$....... | 90. 0. 0....... | 89.55 Dx. |
| $b^{\frac{1}{2}} a^1$....... | 146.19. 0....... | 145.40 Dx. |
| $xa^1$........ | 161.34. 0....... | » |
| | | |
| $g^1 b^{\frac{1}{4}}$...... | 134. 1. 0....... | » |
| $g^1 a_3$....... | 115.47. 0....... | 115.10 Dx. |
| $g^1 a^{\frac{1}{2}}$...... | 90. 0. 0....... | » |
| | | |
| $o^1 m$ adjac.. | 121. 2.30....... | 121.55 Dx. |
| $o^1 m$ sur $e^1$.. | 58.57.30....... | » |
| $e^1 m$ postér . | 101.26. 0....... | » |
| $\varphi m$ adjac... | 135.12. 0....... | 135. env. Dx. |
| | | |
| $e^2 m$ antér.... | 116.27. 0...... | » |
| | | |
| $ym$ adjac... | 149.30. 0...... | » |
| $e^1 m$ antér.. | 125.55. 0....... | 126.20 env. Dx. |
| $a^1 m$ sur $e^1$.. | 76. 1. 0....... | 75.40 env. Dx. |
| $a^1 m$ sur $a_3$.. | 103.59. 0....... | 103°40′; 52′ Dx. |
| $a_3 m$ adjac.. | 140.43. 0....... | 140° 2′ à 141° Dx. |
| $a^1 a_3$....... | 143.16. 0....... | 143.15 Dx. |
| | | |
| $e^{\frac{1}{2}} m$ antér.. | 134.51. 0...... | » |
| $b^{\frac{1}{2}} m$ sur $e^{\frac{1}{2}}$ . | 100.58. 0....... | » |
| $a^{\frac{1}{2}} m$ adjac.. | 121.15. 0....... | » |

| | | |
|---|---|---|
| $o^1 h^3$ adjac.. | 130° 39′ 0″..... | 130° 30′; 131° Dx. |
| $o^1 e^2$....... | 147.18. 0....... | » |
| $e^2 h^3$ sur $b^{\frac{1}{2}}$.. | 98.14. 0....... | » |
| $b^{\frac{1}{2}} h^3$ adjac.. | 120. 5. 0....... | » |
| $o^1 g^3$ adjac.. | 109. 4. 0....... | 109. 6 Dx. |
| $o^1 e^{\frac{1}{2}}$....... | 122. 5. 0....... | » |
| $e^{\frac{1}{2}} g^3$ postér. | 128.52. 0....... | » |
| $d^{\frac{1}{2}} g^3$ antér.... | 133.12. 0....... | 132.10 env. Dx. |
| $e^1 g^3$ antér.... | 128.19. 0....... | 128°; 128° 30′ Dx. |
| $d^{\frac{1}{2}} h^3$ antér.. | 141.20. 0....... | 142. env. Dx. |
| $e^2 h^3$ sur $d^{\frac{1}{2}}$. | 114.55. 0....... | » |
| $a^1 h^3$ sur $e^2$.. | 72.14. 0....... | 72 Dx. |
| $a^1 h^3$ adjac.. | 107.46. 0....... | » |
| $e^{\frac{1}{2}} g^3$ antér.. | 143.34. 0....... | » |
| $a^1 g^3$ sur $e^{\frac{1}{2}}$.. | 82.29. 0....... | » |
| $a^1 g^3$ sur $b^{\frac{1}{4}}$. | 97.31. 0....... | 98° 5′ à 20′ Dx. |
| $b^{\frac{1}{4}} g^3$ adjac.. | 149. 0. 0....... | » |
| $e^2 h^3$ antér.. | 119.33. 0....... | 119.52 Dx. |
| $x h^3$ sur $e^1$.. | 98.33. 0....... | » |
| $a^{\frac{1}{2}} h^3$ sur $e^1$.. | 49. 3. 0....... | » |
| $a^{\frac{1}{2}} h^3$ adjac.. | 130.57. 0....... | » |
| $\varphi g^3$ antér.. | 128.33. 0....... | 127° 40′ à 128° Dx. |
| $\varphi a^{\frac{1}{2}}$....... | 122.16. 0....... | » |
| $a^{\frac{1}{2}} g^3$ adjac.. | 109.11. 0....... | » |
| $d^{\frac{1}{2}} g^2$ antér.. | 128.30. 0....... | 128.30 moy. Dx. |
| $e^1 g^2$ antér.. | 130.21. 0....... | 129. 0 env. Dx. |

| | | |
|---|---|---|
| $e^1 g^2$ postér.. | 116° 8′ 0″...... | 115° 55′ moy. Dx. |
| $e^{\frac{1}{2}} m$ postér. | 115.11. 0....... | 114° à 115° (?) Dx. |
| $b^{\frac{1}{2}} g^3$ postér. | 128.32. 0....... | 128° 50′ Dx. |
| $\varphi m$ antér... | 114.48. 0....... | 114° à 115° Dx. |
| $\varphi g^2$ antér... | 133.55. 0....... | 134° 30′ env. Dx. |
| $\varphi g^2$ postér.. | 145.26. 0....... | 145. 0 Dx. |

$$y = \left(d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1\right), \quad x = \left(b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}\right),$$
$$a_3 = \left(b^1 b^{\frac{1}{3}} h^1\right), \quad \varphi = \left(b^1 d^{\frac{1}{3}} g^1\right).$$

Les formes qui se rencontrent le plus fréquemment, sur les cristaux que j'ai eus à ma disposition, sont : $h^1$, $h^3$, $m$, $g^3, g^2, g^1, o^1, p, a^1, e^1, d^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, $a_3$. Les formes $h^{\frac{9}{5}}$, $a^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 7), $e^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 8), $\varphi$ (*fig.* 9), sont au contraire assez rares; $e^2$ et $y$ n'ont été signalées que par Dauber (*fig.* 10); j'ai supposé l'existence des correspondantes $x$ et $b^{\frac{1}{4}}$ de ces deux dernières faces, par analogie avec ce que j'ai observé sur mes propres cristaux, où l'on trouve, en avant et en arrière, des plans tels que $p$ et $a^1$, $o^1$ et $a^{\frac{1}{2}}$, $e^1$ et $b^{\frac{1}{2}}$, $d^{\frac{1}{2}}$ et $a_3$, $e^{\frac{1}{2}}$ et $\varphi$, qui font respectivement avec $h^1$ des angles presque égaux.

Le plan des axes optiques *moyens* est sensiblement parallèle à $o^1$. Dans une macle artificielle formée de deux lames clivées suivant $g^1$ et assemblées suivant $h^1$, l'extinction maximum a lieu en même temps pour les deux lames; ces lames ont donc leurs axes optiques situés dans des plans perpendiculaires entre eux et s'inclinant chacun de 45 degrés sur la face d'assemblage $h^1$.

La couleur jaune de la substance ne permettant pas d'opérer sûrement avec les verres monochromatiques rouge et bleu, on n'a pu déterminer directement l'angle que le plan des axes correspondant aux rayons rouges fait avec le plan des axes correspondant aux rayons bleus; cet angle

doit au reste être très-petit, d'après les faibles dispersions *horizontale* et *tournante* qui se manifestent dans l'huile, et dont j'ai parlé plus haut.

La bissectrice de l'angle aigu formé par les axes optiques est *négative* et normale à la diagonale horizontale de la base. L'écartement de ces axes varie avec les cristaux et même avec les diverses plages d'un même cristal. Voici en effet les résultats que j'ai obtenus à l'aide de trois cristaux différents ayant fourni chacun une couple de lames normales aux bissectrices *aiguë* et *obtuse*.

*Premier cristal cité dans mon* Manuel.

$2H_a = 89°34'$, $2H_o = 128°6'$;

d'où $2V = 76°10'$, $\beta = 1,67$ ray. rouges.

$2H_a = 90°54'$, $2H_o = 127°6'$;

d'où $2V = 77°2'$, $\beta = 1,69$ ray. bleus.

*Deuxième cristal récemment examiné.*

$2H_a = 85°41'$, $2H_o = 139°3'$;

d'où $2V = 71°56'$, $\beta = 1,69$ ray. rouges.

$2H_a = 86°12'$, $2H_o = 138°32'$;

d'où $2V = 72°18'$, $\beta = 1,71$ ray. bleus.

*Troisième cristal récemment examiné.*

$2H_a = 86°24'$, $2H_o = 144°24'$;

d'où $2V = 71°26'$, $\beta = 1,72$ ray. rouges.

$2H_a = 87°30'$, $2H_o = 144°8'$;

d'où $2V = 72°1'$, $\beta = 1,74$ ray. bleus.

Des lames prises normalement à la bissectrice *obtuse* sur trois autres cristaux ont donné pour les rayons rouges :

| | I. | II. | III. | |
|---|---|---|---|---|
| $2H_o =$ | $141°17'$; | $138°42'$; | $140°32'$, 1re plage; | $138°48'$, 2e plage. |

La dispersion propre des axes optiques, faible dans l'huile et à l'intérieur des cristaux, avec $\rho < \nu$, est au contraire très-forte dans l'air; car, sur le deuxième cristal, les axes *rouges* ont un écartement apparent dans l'air égal à 170° 53', tandis que les axes *bleus* éprouvent la réflexion totale.

Si l'on jette un coup d'œil sur le tableau des incidences, il est facile de voir que les cristaux de Wöhlérite, outre les faces signalées plus haut comme faisant avec l'axe vertical des angles presque égaux en avant et en arrière, offrent encore des modifications à incidences très-voisines dans deux zones rectangulaires entre elles. Ces cristaux étant rarement assez nets pour se prêter à des mesures bien précises, il est à peu près impossible de distinguer cristallographiquement les unes des autres les formes $m$, $o^1$ et $a^{\frac{1}{2}}$; $g^2$, $p$ et $a^1$; $d^{\frac{1}{2}}$ et $a_3$; $e^1$ et $b^{\frac{1}{2}}$; $e^{\frac{1}{2}}$ et $\varphi$; on n'y parvient qu'en recherchant le clivage facile parallèle à $g^1$ et l'orientation du plan des axes optiques. A l'époque de mes premières publications sur la Wöhlérite (1), ces deux moyens m'avaient fait presque complétement défaut, à cause de la rareté des cristaux isolés. Cette rareté ayant diminué, grâce à un envoi qu'a bien voulu me faire M. le professeur Nordenskiöld et au sacrifice d'un bel échantillon sur gangue, j'ai pu obtenir l'interprétation exacte de tous les cristaux figurés sur la *Planche III* qui accompagne mon nouveau travail. La plupart de ces cristaux ont été décrits dans mes deux anciens Mémoires et dans mon *Manuel*, et comme il y a eu confusion entre les deux zones $h^1 m g^1$ et $h^1 o^1 p$ sur plusieurs d'entre eux, je crois utile de donner ici la correspondance de mes nouveaux symboles avec ceux de Dauber et avec ceux qui sont inscrits dans mon *Manuel* ou sur les *figures* 234, 235 et 236 (*Pl. XL*) de mon Atlas.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL; *Annales des Mines*, 5e série, t. XVI, année 1859; *Manuel de Minéralogie*, 1er vol. paru en 1862.

| Nouveaux symboles. | Dauber. | *Manuel.* | *Fig.* 234, *Pl. XL.* | *Fig.* 235, *Pl. XL.* | *Fig.* 236, *Pl. XL.* |
|---|---|---|---|---|---|
| $h^1$ | $a$ | $m$ | $m$ | » | $m$ central |
| $g^1$ | $b$ | $m$ | $p$ | $m$ | $m$ latéral |
| $h^{\frac{9}{5}}$ | » | $b^{\frac{1}{10}}$ | » | » | » |
| $h^3$ | $n$ | $b^{\frac{2}{11}}$ | $b^{\frac{2}{11}}$ | $h^2$ | $h^2$ et $g^2$ |
| $m$ | $m$ | $b^{\frac{7}{20}}$ | $b^{\frac{7}{20}}$ | $h^1$ et $g^1$ | $h^1$ et $g^1$ |
| $g^3$ | $g$ | $b^{\frac{7}{10}}$ | » | $h^2$ et $g^2$ | $h^2$ et $g^2$ |
| $g^2$ | $h$ | $b^1$ | $b^1$ | $h^3$ et $g^3$ | $h^3$ et $g^3$ |
| $p$ et $a^1$ | $k$ | $b^1$ | $h^3$ et $g^3$ | » | $b^1$ |
| $o^1$ et $a^{\frac{1}{2}}$ | $d$ | $b^{\frac{1}{3}}$ | $h^1$ et $g^1$ | » | $b^{\frac{1}{3}}$ |
| $e^2$ et $x = \left(b^1 b^{\frac{1}{3}} h^{\frac{1}{2}}\right)$ | $x$ | $a^1$ et $e^1$ | » | » | $a^1$ et $e^1$ |
| $e^1$ et $b^{\frac{1}{2}}$ | $o$ | $a_2$ et $e_2$ | » | $a_2$ et $e_2$ | $a_2$ et $e_2$ |
| $e^{\frac{1}{2}}$ et $\varphi = \left(b^1 d^{\frac{1}{3}} g^1\right)$ | » | $a_4$ et $e_4$ | » | $e_4$ | » |
| $d^{\frac{1}{2}}$ et $a_3$ | $p$ | $k$ et $\chi$ | » | » | $k$ et $\chi$ |
| $y = \left(d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1\right)$ et $b^{\frac{1}{4}}$ | $i$ | $s$ et $\sigma$ | » | » | $s$ et $\sigma$ |

Les anciennes faces $\nu$ et $\varphi$ avaient été placées à faux sur ma *figure* 236; elles font partie de la zone $g^1 e^1 p$ (nouveaux symboles), et se confondent avec $a_4$ et $e_4$. L'ancien prisme $h^{\frac{7}{4}} g^{\frac{7}{4}}$, n'ayant été rencontré qu'une fois et n'ayant fourni qu'une mesure très-imparfaite, me paraît devoir être abandonné.

# REVUE

DES

# TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER EN 1867;

Par M. BERTIN (1),

Maître de conférences à l'École Normale.

## I. — Chaleur.

**1. Sur l'influence de la condensation de la vapeur d'eau dans les expériences sur le pouvoir absorbant des gaz; par M. G. Magnus** (2).

M. Tyndall, à Londres, et M. Magnus, à Berlin, ont publié en même temps, en 1861, leurs expériences sur la transmission de la chaleur à travers les différents gaz. Ces expériences complétement indépendantes, conduites par des procédés différents et qui n'avaient rien de commun que l'habileté sans conteste de leurs auteurs, ont conduit à des résultats que tout le monde accepte quand ils sont concordants, mais sur lesquels on est fort embarrassé de se prononcer quand ils se contredisent. Ainsi, il a été parfaitement établi par cette double recherche que le pouvoir absorbant des différents gaz est extrêmement différent : mais que faut-il croire du pouvoir absorbant de la vapeur d'eau, lorsque M. Tyndall affirme qu'il est très-considérable, tandis que M. Magnus prétend qu'il est insignifiant? Tous deux s'accordent à

(1) En me chargeant de rendre compte, dans les *Annales*, des travaux de Physique publiés à l'étranger, je me suis engagé à faire moi-même des analyses consciencieuses des Mémoires originaux, et j'en ai seul la responsabilité; mais il a été bien entendu que je pourrais me faire aider par les jeunes physiciens que je trouverais autour de moi à l'École Normale. C'est pour moi un devoir rigoureux de nommer mes collaborateurs, et j'aime à reconnaître que dans la plupart des articles qui vont suivre j'ai été puissamment aidé par MM. Mascart et Maillot, tous deux agrégés de l'Université pour les sciences physiques. B.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 207-227.

reconnaître que la vapeur à l'état de brouillard absorbe une partie considérable de la chaleur qu'elle reçoit : mais quand il s'agit de la vapeur transparente, quand il s'agit de l'air humide, le désaccord des opinions est aussi complet que possible.

Dans son Mémoire sur la production de la rosée (1), M. Magnus a appuyé ses idées sur des expériences nouvelles : il a démontré que le pouvoir émissif de l'air sec est égal à celui de l'air humide, d'où résulte l'égalité de leurs pouvoirs absorbants. Néanmoins M. Tyndall a persisté dans ses conclusions (2), et depuis lors, M. Wild, de Berne, est venu appuyer l'opinion du physicien anglais par des expériences qui la confirment pleinement (3). Pour trouver enfin la raison de ce désaccord, M. Magnus n'a cru pouvoir mieux faire que de répéter les expériences de M. Wild ; il en a constaté la parfaite exactitude ; mais il y a découvert en même temps une cause d'erreur qui explique parfaitement le résultat qu'elles ont donné.

Dans ces expériences, la pile thermo-électrique est placée à égale distance de deux cubes d'eau chaude, dont elle est séparée par des tubes de laiton. Des diaphragmes permettent de régler les deux flux calorifiques de telle sorte, que les deux faces de la pile soient également échauffées, ou que le galvanomètre reste au zéro. Cet équilibre, étant obtenu quand les tubes sont remplis d'air sec, devrait encore subsister quand on y remplace l'air sec par l'air humide. Or, c'est ce qui n'a jamais lieu. Après avoir constaté ce vice radical des expériences de ses adversaires, M. Magnus en a cherché la cause, et il l'a découverte dans la condensation de la vapeur contre la paroi interne des tubes.

C'est une grande erreur de croire que le tube ne modifie jamais le flux de la chaleur qui le traverse. S'il est poli à l'intérieur, il s'y produit un nombre infini de réflexions, et le tube envoie à la pile des rayons qui n'y parviendraient pas s'ils étaient absorbés. Par suite de ces réflexions multiples, il peut arriver sur la pile six fois plus de chaleur que si le tube n'existait pas. Tout ce qui diminuera le pouvoir réflecteur des parois, tout ce qui augmen-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 316.

(2) *Philosophical Magazine*, t. XXXII, p. 118.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 57.

tera leur pouvoir absorbant, contribuera à diminuer la chaleur qui tombe sur la pile. Or, c'est là l'effet de la condensation de la vapeur d'eau quand le tube est plein d'air humide. La mince couche d'eau qui se dépose contre la paroi interne du tube n'aura que peu d'influence si cette paroi est noircie, tandis qu'elle en aura une énorme dans un tube poli, en superposant à une surface réfléchissante un corps qui est un excellent absorbant. Aussi, qu'arrive-t-il? Le galvanomètre étant au zéro avec les tubes pleins d'air sec, si on introduit dans l'un d'eux de l'air humide, on verra l'équilibre subsister si le tube est noirci, tandis qu'il sera brusquement détruit si le tube est poli à l'intérieur. La chaleur paraîtra absorbée par ce tube, et elle l'est en effet, mais par la couche d'humidité qui en recouvre les parois, et non par l'air humide qui le remplit. L'effet est surtout marqué quand le tube est plus froid que l'air; mais il persiste encore lorsqu'il est notablement plus chaud, ce qui prouve que la vapeur se condense sur les parois, même quand l'espace n'est pas saturé.

La vapeur d'alcool se comporte comme celle de l'eau, et avec encore plus d'énergie. De plus, l'expérience dans les tubes noircis prouve qu'elle exerce une absorption propre assez notable.

On voit d'après ces expériences qu'il faut renoncer à attribuer un pouvoir absorbant sensible à la vapeur d'eau transparente, quoiqu'il ait été bien constaté dans la vapeur condensée à l'état de brouillard.

### 2. Sur les couleurs d'interférence de la chaleur rayonnante; par M. H. Knoblauch (1).

Dans deux précédents Mémoires que l'on trouvera analysés dans les archives de Genève, tomes IV et V de la 4e série, et tome VII de la 5e, l'auteur a étudié les franges de diffraction et d'interférence que l'on obtient avec les rayons de chaleur comme avec les rayons de lumière. Aujourd'hui il se propose d'étudier la coloration thermique ou la thermochrose des lames minces cristallisées observées dans la chaleur polarisée : c'est, en d'autres termes, la polarisation chromatique appliquée à la chaleur rayonnante.

La lame mince, gypse ou mica, est placée entre deux nicols, et

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 1-33.

tout le système est traversé par un faisceau cylindrique de rayons calorifiques. La thermochrose de la lame est étudiée au moyen de trois verres rouge, jaune et bleu. Ces trois verres laissaient passer 0,30 — 0,45 — et 0,25 de la chaleur incidente quand elle n'était pas modifiée, et la même proportion quand le flux calorifique avait traversé une lame de gypse ou une lame très-mince de mica, ce qui prouve que ces corps ne modifient pas la composition du faisceau par leur absorption. Il n'en est plus de même quand le faisceau calorifique est polarisé de chaque côté de la lame : l'effet qu'il produit sur la pile thermo-électrique dépend de la position relative des sections principales des deux nicols et de la lame cristallisée, et la composition du flux calorifique en dépend également, c'est-à-dire que l'absorption par les trois verres de couleur n'est plus ce qu'elle était primitivement.

Tous les phénomènes de la polarisation chromatique se retrouvent ici : la thermochrose est notamment nulle quand la section principale de la lame coïncide avec l'un des plans de polarisation, et elle est maximum lorsque cette section est bissectrice de l'angle de ces plans ; elle est en outre la plus grande possible si les nicols sont croisés et la lame à 45 degrés ; quand l'analyseur tourne de 90 degrés, le faisceau se change en son complémentaire, etc., etc. Tous ces phénomènes, on le sait, se trouvent dans la coloration par la lumière des lames minces cristallisées. Il faut remarquer cependant que les colorations optique et thermique, quoique analogues, sont toujours distinctes. Ainsi, un mica optiquement jaune ne l'est pas thermiquement, car la chaleur qui l'a traversé n'est plus capable de traverser facilement un verre jaune.

3. **Description d'un hygromètre à boyau ; par M. Jungk** (1).

L'auteur croit avoir donné à cet instrument une précision qu'on lui avait toujours contestée jusqu'ici. Il l'a obtenue en prenant une corde à boyau longue, mince et formée de deux autres cordes tordues ensemble. Le diamètre de la corde est de 0mm,4 ; sa longueur n'est pas indiquée, mais elle doit être de 22 centimètres, si la figure est exacte. Cette corde est fixée par son extré-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 1-16.

mité supérieure; à son extrémité inférieure est attaché un fil de platine tendu par un poids de 20 ou 30 grammes, qui porte une aiguille tournant sur un cadran divisé en 400 degrés. Comme la corde peut faire plusieurs tours, il faut que l'instrument les enregistre lui-même, et voici comment y on parvient. Au fil de platine est fixé un fil de soie, qui, s'en éloignant obliquement, vient passer sur une petite poulie latérale, où il est tendu par un petit poids. Quand la corde à boyau se tord, ce fil s'enroule sur le fil de platine et indique par le nombre de ses spires le nombre des circonférences décrites par l'aiguille. Ce nombre est de 39,97, c'est-à-dire en degrés de $39,97 \times 400 = 15\,988$, quand on passe de la sécheresse parfaite à l'humidité extrême. L'instrument a donc une très grande sensibilité. Il ne lui faut qu'une demi-heure pour passer d'un extrême à l'autre, il indique presque instantanément les variations hygrométriques de l'air. Renfermé dans une cage en verre, cet instrument fonctionne depuis trois ans sans aucun dérangement. Il est assez sensible pour indiquer les variations d'humidité contre la paroi extérieure de l'enveloppe en verre quand on refroidit ou qu'on échauffe un point de la paroi extérieure.

L'auteur s'est servi de cet instrument pour déterminer la *diffusion de l'humidité dans l'air* : c'est le titre qu'il a donné à son Mémoire.

4. **Sur la dilatation des métaux et des alliages ; par M. A. Matthiessen** (1).

On trouvera dans ce Mémoire les dilatations d'un grand nombre de métaux simples ou alliés. La dilatation des alliages est à peu près la moyenne de celles de leurs éléments : il en est de même de leurs densités. L'auteur a employé ici le procédé qu'il a décrit au tome CXXVIII, et qui consiste à peser les corps dans l'eau à diverses températures.

## II. — Électricité.

5. **Sur la double influence et l'explication des machines de Holtz; par M. Riess** (*voir* le numéro de février).

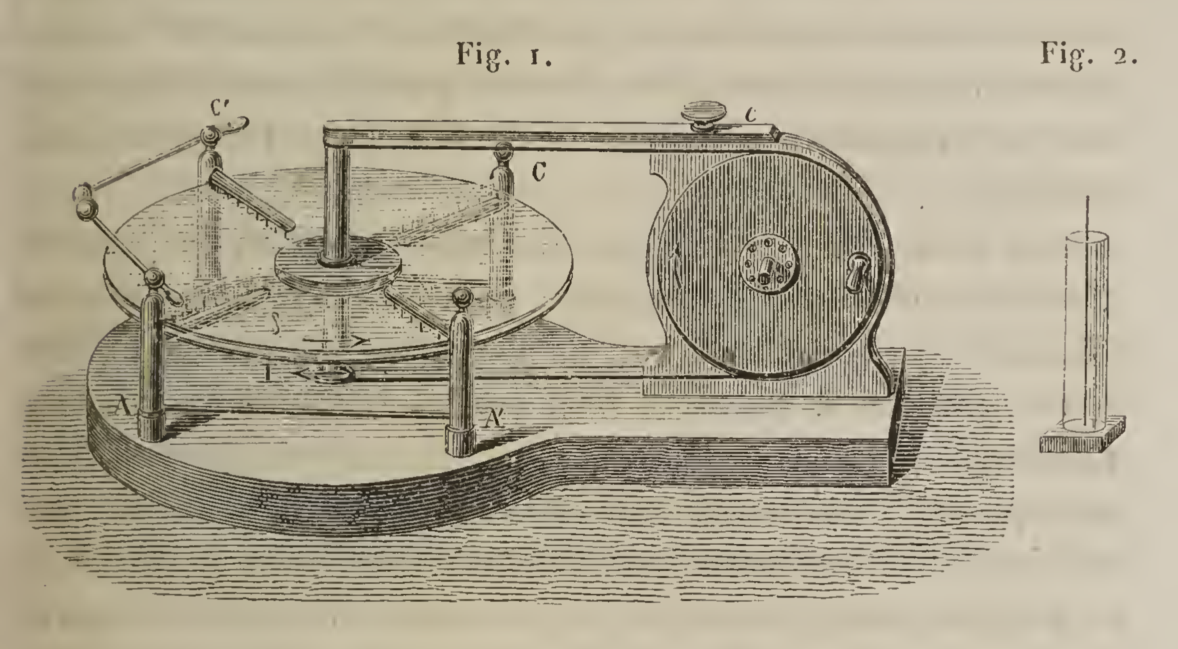
6. **Sur les machines de Holtz; par M. Holtz.**

Nous avons donné dans un numéro précédent (n° de février) une

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 16-50.

théorie des deux machines principales de Holtz, d'après M. Riess. La première, celle que construit habituellement M. Ruhmkorff, a été déjà figurée dans ces *Annales*. Voici la *figure* de la seconde.

Fig. 1. Fig. 2.




On y voit, comme dans la figure schématique de l'article cité, les deux plateaux tournant en sens contraire, le supérieur S et l'inférieur I; les quatre peignes C, C', A, A', deux supérieurs A' et C' et deux inférieurs A et C, sont réunis deux à deux par des communications métalliques établies entre leurs supports et forment le système des conducteurs C, C' et celui des aspirateurs A et A'. C'est entre les deux systèmes qu'est établi l'excitateur : c'est par conséquent la deuxième combinaison dont nous avons donné la théorie, qui se trouve indiquée dans cette figure.

Dans la première Note que M. Holtz a consacrée à cette machine (1), il la décrit comme ayant cinq peignes. Le support C, qui est représenté avec un peigne inférieur, portait en outre un second peigne au-dessus du plateau supérieur. Ce cinquième peigne ne joue qu'un rôle insignifiant; aussi M. Riess n'en tient-il aucun compte dans sa théorie. D'ailleurs, dans une seconde Note (2), M. Holtz lui-même propose de le supprimer.

Dans une troisième Note (3), M. Holtz décrit une troisième machine sans armures et à un seul plateau tournant, dans laquelle le plateau fixe est échancré. Cet instrument a également

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 128-137.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 168-171.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 287-303.

figuré à l'Exposition universelle, mais il ne paraît pas donner de bons résultats.

Outre ses appareils, M. Holtz décrit encore quelques expériences curieuses, notamment la réaction de deux de ses machines l'une sur l'autre, dont il sera question dans l'article suivant, et l'expérience du perce-verre faite avec l'étincelle ordinaire (1).

Avec l'étincelle de la grande bobine d'induction on perce facilement 3 centimètres de verre, pourvu qu'on isole l'une des pointes qui amène le courant, en la plaçant au centre d'un tube de verre rempli de mastic et bien mastiqué lui-même sur la lame qu'il s'agit de percer (*fig.* 2, p. 441). M. Ruhmkorff emploie un mélange de 3 parties de colophane et 1 de cire. M. Holtz conseille 1 partie de gomme laque et 2 ou 3 parties de térébenthine. Le meilleur isolant serait peut-être encore simplement la paraffine. Quoi qu'il en soit, ce qu'il y a d'un peu nouveau dans l'expérience de M. Holtz, c'est qu'il perce 3 centimètres de verre avec l'étincelle de sa machine ou d'une machine électrique quelconque.

### 7. Sur la réaction mutuelle de deux machines de Holtz; par M. Poggendorff.

M. Holtz avait déjà signalé (2) l'existence de cette réaction, mais dans deux machines de différentes constructions.

M. Poggendorff (3) reproduit cette expérience intéressante à l'aide de deux machines semblables, du premier modèle de Holtz. Il réunit, comme M. Holtz, les peignes de l'une des machines à ceux de l'autre par un gros fil de cuivre isolé, et, cela fait, il écarte les boules de l'excitateur dans l'une des machines et les rapproche dans l'autre jusqu'au contact. Dans la première, il enlève la courroie de transmission, et même le disque fixe au besoin, pour laisser parfaitement libre le disque mobile. La seconde, celle dont le circuit est fermé, est ensuite chargée, puis mise en activité. Si alors on écarte un peu les boules de l'excitateur de

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 118-128.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 170.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 495-496.

cette machine, et si l'on donne à la main une petite impulsion dans un sens quelconque au disque de la seconde, on voit ce disque qui se met à tourner dans ce sens de plus en plus vite. La rotation atteint son maximum quand l'excitateur de la première machine est tellement ouvert, qu'il ne donne plus d'étincelle. Il est remarquable qu'en ce moment l'effort nécessaire pour maintenir la machine en mouvement est notablement plus grand que lorsque l'excitateur est fermé. On obtient le même effet en rattachant les peignes du disque mobile aux conducteurs et aux coussins d'une machine électrique ordinaire.

Rien de plus facile à faire que cette curieuse expérience. M. Poggendorff fait remarquer que l'on peut enlever le disque fixe de la seconde machine; mais il m'a semblé que dans ce cas il était plus difficile de maintenir la rotation du disque mobile (1).

Cette expérience très-intéressante est d'une explication facile. Le disque mobile recevant des peignes les électricités de la machine en activité, chacun de ses éléments tend à s'éloigner du peigne électrisé dans le même sens, pour se porter vers le peigne électrisé en sens contraire. Il faut seulement qu'il y ait quelque part une perte, sans quoi la neutralisation serait complète et l'équilibre se rétablirait.

M. Poggendorff rappelle (2), à propos de cette expérience, les appareils de rotation électrique anciennement connus. Francklin, en 1748, en a décrit deux qu'il appelait des *tournebroches électriques,* parce qu'il avait la prétention de s'en servir pour faire rôtir un poulet. Ces appareils fondés sur les lois ordinaires des attractions et des répulsions électriques n'offrent plus d'intérêt.

### 8. **Sur le mouvement électrique du mercure dans le vide; par M. Poggendorff** (3).

Un tube de Geissler contient un peu de mercure : le vide y est assez parfait pour que le métal en frappant contre le fond du

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 655-656.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 479-480.

(3) *Monatsbericht*, de juin 1867. — *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 635-644.

tube fasse entendre un coup sec. Dans l'obscurité, le frottement du mercure le rend lumineux, parce que le métal s'électrise, et l'on sait qu'il s'électrise négativement : c'est le *phosphore mercuriel* des physiciens du XVIIIe siècle. Le tube a 9 millimètres de diamètre intérieur, les deux extrémités sont recourbées à angle droit sur une longueur de 27 millimètres; d'un coude à l'autre, le tube a 325 millimètres. Le mercure est loin de le remplir entièrement, car son poids n'est que d'environ 30 grammes, et il forme dans le tube un filet de 108 millimètres. Ce tube étant suspendu par les fils de platine qui le terminent aux électrodes de la machine de Holtz, de manière que sa partie moyenne soit parfaitement horizontale et que le mercure y reste en repos dans toutes les positions où il se trouve, dès qu'on y fait passer le courant de la machine, on voit le filet de mercure qui d'abord s'allonge d'environ un quart de sa longueur et qui ensuite se met en mouvement du *pôle négatif au pôle positif* et parcourt toute la longueur du tube en deux ou trois secondes.

Si l'étincelle est discontinue, la partie antérieure du mercure se met en marche avant l'autre, qui s'en rapproche ensuite par un mouvement analogue à celui d'une sangsue.

La masse du mercure peut être très-grande; mais si elle est trop petite, si l'on a affaire à des gouttes détachées, par exemple, l'adhésion est trop forte et le mouvement n'a plus lieu.

Le phénomène est accompagné d'une belle fluorescence jaune au bout négatif du tube et à l'extrémité antérieure du filet de mercure.

Le transport du mercure se produit avec la machine de Holtz de quelque manière qu'on modifie la décharge; on l'obtient également avec la machine éléctrique ordinaire, mais il est à peine sensible avec la bobine d'induction.

M. Poggendorff l'explique tout simplement en disant que le mercure étant négatif dans le verre, comme l'expérience l'a démontré depuis longtemps, il doit être attiré par le pôle positif de la machine de Holtz.

Ce mouvement du mercure par le courant de la machine de Holtz, qui se produit si facilement dans le vide, n'a plus lieu quand le mercure est plongé dans un liquide. Il faut alors recourir au mode d'expérience imaginé par notre compatriote,

M. Daniell (1), et l'on sait que dans ce cas le mercure est transporté en sens inverse, c'est-à-dire du pôle positif au pôle négatif.

J'ajouterai que je n'ai pu réussir l'expérience de M. Poggendorff qu'avec un tube dans lequel le vide était très-imparfait. Lorsque la lumière diffuse qui caractérise l'étincelle dans le vide apparaissait, il m'a été impossible de mettre le mercure en mouvement.

### 9. Sur le développement de chaleur dans le trajet de l'étincelle électrique ; par M. Poggendorff (2).

Le dégagement de chaleur dans l'étincelle électrique est encore mal connu.

Dans l'arc voltaïque le pôle positif est le plus chaud ; car si l'arc se produit entre une plaque et une pointe, la pointe fond plus facilement lorsqu'elle est positive. La même propriété appartient à l'étincelle de l'extracourant : dans le marteau électromagnétique, par exemple, où l'étincelle part entre une pointe et une lame, la pointe ne fond ou ne rougit que si elle est positive.

Avec l'étincelle de la bobine d'induction, c'est tout le contraire : le pôle négatif est le plus chaud ; car si l'étincelle part entre deux fils fins de fer ou de platine, c'est toujours le fil négatif qui rougit.

On n'avait pas encore étudié à ce point de vue l'étincelle de la machine électrique ordinaire lorsque l'invention de la machine de Holtz est venue rendre cette recherche plus facile.

M. Poggendorff a mesuré la chaleur des étincelles de cette machine avec de simples thermomètres ordinaires. Il a obtenu des résultats différents suivant qu'il opérait avec l'étincelle continue ou l'aigrette, ou bien avec l'étincelle discontinue, c'est-à-dire modifiée par la bouteille de Leyde :

1° Dans la décharge continue ou par aigrettes, c'est le pôle positif qui est le plus chaud comme dans les courants;

2° Dans la décharge discontinue ou par étincelles, c'est le pôle négatif qui est le plus chaud, comme dans la bobine d'induction.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 599 (1867).

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 107-134.

De plus, cette seconde étincelle est beaucoup moins chaude que l'aigrette.

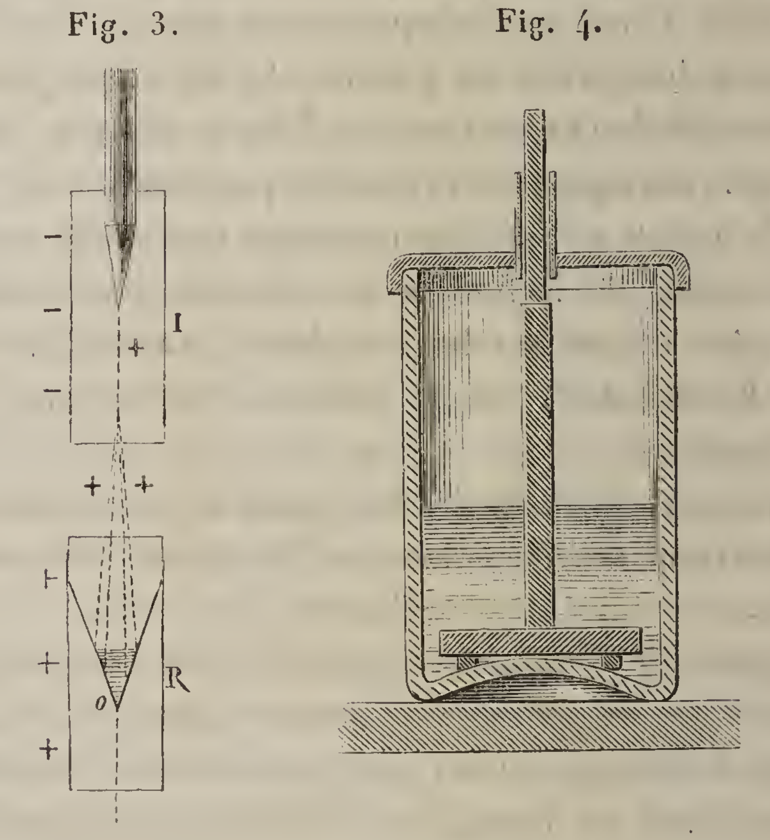
La chaleur varie aussi, et cela va sans dire, avec la forme, la nature, la distance des électrodes, etc.

Comme conclusion générale, on peut dire que la différence de température aux deux pôles ne dépend pas de la source électrique mais seulement du mode de la décharge.

10. **Sur un appareil automoteur pour multiplier et maintenir les charges électriques, avec des applications à la théorie de la pile; par sir William Thompson (1).**

Plaçons l'un au-dessus de l'autre deux cylindres de cuivre I et R (*fig.* 3) : le supérieur I étant électrisé, si l'on fait tomber

Fig. 3. Fig. 4.




suivant son axe une veine liquide, elle s'électrisera par influence. Le cylindre I est appelé pour cette raison l'*inducteur*. Le cylindre inférieur R porte un entonnoir dont le bec descend un peu au-dessous de son milieu; cet entonnoir reçoit l'eau électrisée, lui prend sa charge qui se porte immédiatement à la surface du cylindre, et l'eau sort de l'entonnoir à l'état neutre. Le cylindre R s'appelle le *récepteur*.

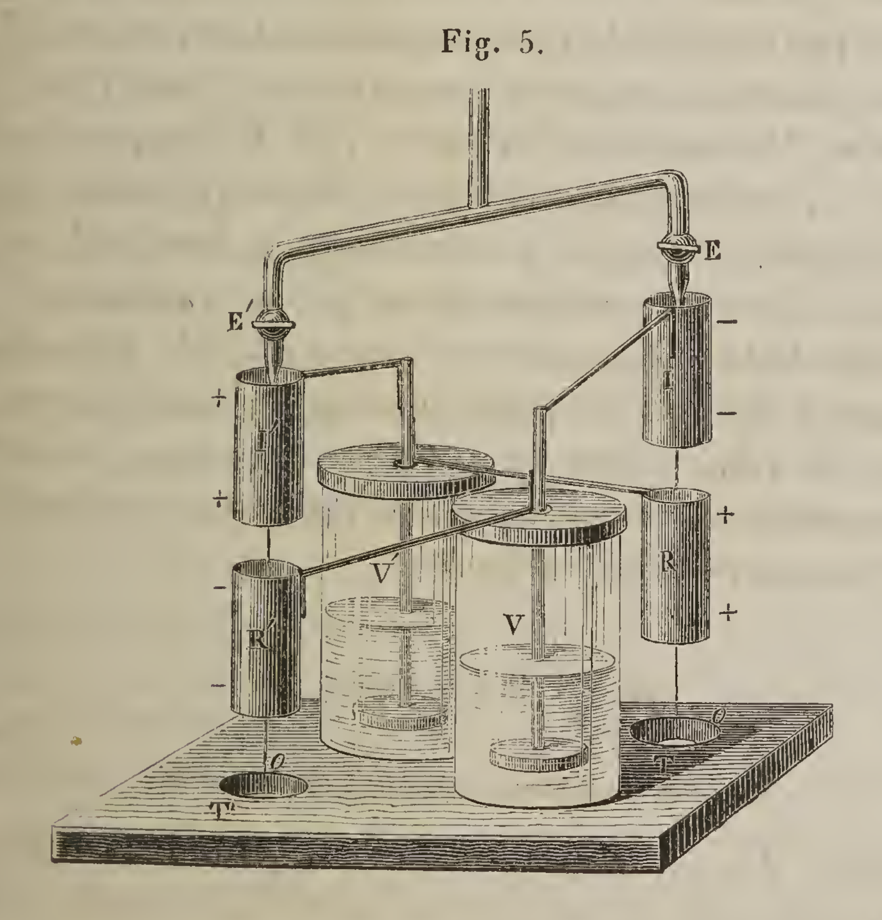
(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 391-396 (novembre 1867).

On peut supprimer l'inducteur si l'air est électrisé; un filet d'eau qu'on y laissera tomber s'électrisera par influence et communiquera son électricité au récepteur d'où elle pourra être conduite sur un électroscope. Tel est le principe de l'électromètre atmosphérique imaginé en 1860 par sir W. Thompson.

Aujourd'hui l'auteur fait connaître la disposition qu'il a adoptée pour augmenter et conserver cette charge électrique obtenue d'une manière si simple. Il emploie pour porter ses tubes des bouteilles de Leyde en cristal, qui, lorsqu'elles sont très-sèches, isolent l'électricité avec une perfection étonnante. On remplit ces vases jusqu'au tiers de leur hauteur (*fig.* 4, p. 446) d'acide sulfurique concentré; on y plonge un lourd trépied en plomb portant une tige verticale qui sort du vase à travers un couvercle de gutta-percha.

Plaçons deux vases semblables V et V′ l'un à côté de l'autre (*fig.* 5), et attachons à leurs tiges des bras horizontaux destinés

Fig. 5.




à porter deux systèmes conjugués d'inducteur et de récepteur I et R′, I′ et R, alimentés par deux conduites d'eau E et E′; cette eau sera ensuite rejetée au dehors par les trous T et T′. Après avoir donné à l'un des vases une charge capable seulement d'af-

fecter un électroscope délicat, on est tout étonné de voir au bout de quelques minutes une succession assez rapide d'étincelles en certains points de l'appareil, ou bien les gouttes d'eau rejetées par la répulsion électrique par-dessus les bords des récepteurs. Si l'on ferme hermétiquement les couvercles des vases pour éviter les courants d'air, l'isolement peut être assez bon pour qu'il n'y ait pas une perte de 1 pour 100 pendant trois ou quatre jours. Deux jarres de cette sorte peuvent être maintenues chargées d'une année à l'autre par des arrangements convenables de petits écoulements d'eau, une goutte d'eau tombant de chaque tube toutes les deux ou trois minutes seulement.

Cet appareil peut servir à éclairer un point fondamental de la théorie de la pile. En n'employant qu'un inducteur et qu'un récepteur, comme dans la *fig.* 1, p. 441, on peut charger l'inducteur par le simple contact de deux métaux : il suffit de le faire communiquer métalliquement avec un réservoir d'eau formé d'un métal différent. Si par exemple le tube inducteur est en zinc, et s'il est soudé à un entonnoir supérieur en cuivre qui verse l'eau dans l'axe du tube, l'inducteur s'électrise +, et le récepteur prend une charge —, graduellement croissante. On aura le même effet en faisant passer par l'inducteur à entonnoir de la limaille de cuivre et la recevant dans un récepteur formé par un vase isolé.

Il est facile de faire une pile avec une semblable disposition, en réunissant le premier récepteur avec un deuxième inducteur, le récepteur de celui-ci avec un troisième inducteur, et ainsi de suite. Le travail de la pesanteur y serait substitué au travail des actions chimiques de la pile ordinaire.

## III. — Galvanisme.

### 11. Sur les machines dynamo-électriques.

M. Siemens désigne sous ce nom les appareils dans lesquels un courant galvanique est produit en totalité ou en partie par le mouvement. Ils me paraissent constituer le progrès le plus important accompli dans l'année qui vient de s'écouler. Nous leur consacrerons prochainement un article spécial.

12. **Dilatation des corps par les courants indépendamment de la chaleur produite; par M. E. Edlund** (1).

Ce Mémoire est le complément de celui que l'auteur a publié dans le t. CXXIX, p. 25, des *Annales de Poggendorff*, et qui a été analysé dans les *Archives de Genève*, t. XXVII, p. 269. La méthode expérimentale est toujours la même. Un fil métallique est tendu entre deux supports; l'une des extrémités est fixe, l'autre est attachée à un cylindre qui tourne autour d'un axe horizontal et sur lequel il est tendu par un contre-poids. Quand la longueur du fil varie, le cylindre tourne et avec lui un miroir qu'on y a fixé parallèlement à son axe. On regarde dans ce miroir avec une lunette à réticule l'image d'une règle divisée verticale, dont on voit les divisions se déplacer proportionnellement à la rotation du miroir, et par conséquent à l'allongement du fil métallique. C'est la méthode déjà employée par Gauss pour mesurer de petites déviations.

Le fil était placé au milieu d'une caisse en zinc remplie d'eau, que l'on pouvait porter à diverses températures avec ou sans le courant. Supposons qu'on échauffe simplement l'eau sans faire passer le courant. On voit passer sous le fil de la lunette un certain nombre de divisons de la règle, $n$ par exemple; le fil est alors à $t^0$, et en mesurant sa résistance électrique, on la trouve égale à un certain nombre d'unités que nous représenterons par R. Cela fait, laissons refroidir l'eau et faisons passer le courant en le choisissant d'une intensité telle, que la résistance du fil soit exactement R, ce qu'elle était précédemment; sa température sera exactement la même, et cependant nous verrons passer sous le fil de la lunette un nombre N de divisions toujours plus grand que le précédent. La différence $N - n$ est l'effet produit par le courant indépendamment de la chaleur.

L'égalité des résistances était constatée par le procédé connu sous le nom de pont de Wheatstone. Quoique cette méthode soit d'une grande précision, je ne crois pas cependant qu'elle soit assez sensible pour accuser de faibles différences de température dans le fil : ainsi l'égalité absolue des températures du fil dans les

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 337-359.

deux cas ne doit pas être regardée comme parfaitement démontrée; mais la différence $N - n$ est trop grande pour pouvoir être attribuée à une erreur provenant de cette cause.

13. **Recherches sur l'arc voltaïque; par M. E. Edlund** (1).

Un courant électrique peut produire des effets très-différents, mais qui s'équivalent mutuellement, de telle sorte que le travail total du courant reste constant.

C'est ce qu'on voit très-bien dans l'arc voltaïque. Un courant qui produirait une certaine quantité de chaleur dans un circuit fermé en produira moins lorsqu'on ouvrira ce circuit pour obtenir un arc voltaïque, quand bien même la résistance totale du circuit ne serait pas changée. La chaleur disparue est l'équivalent du travail accompli par le courant pour arracher les particules des pôles et les transporter de l'un à l'autre.

Si l'on cherche à déterminer la résistance de l'arc voltaïque, on trouve qu'elle se compose de deux parties, l'une constante et l'autre proportionnelle à sa longueur. Cette partie constante nous apprend que l'arc est le siége d'une force électromotrice D, contraire à celle du courant, et qui, par sa nature même de force électromotrice, est indépendante de l'intensité. La partie variable de la résistance a un coefficient $b$ qui est la résistance de l'arc pour une longueur de 1 millimètre.

L'auteur s'est proposé de chercher les valeurs de D et de $b$. Il a employé une pile de 76 éléments de Bunsen, dont il a changé l'intensité, en faisant varier les résistances du circuit de 12,28 à 21,29 (unités arbitraires). De cette manière, l'intensité I du courant a varié considérablement, mais la force électromotrice de la pile E est restée la même : celle de l'arc D est aussi restée constante et égale au tiers de celle de la pile. Quant à la résistance $b$ par millimètre, elle a varié de 0,5 à 4,75, augmentant ainsi avec la résistance extérieure à l'arc.

La chaleur totale produite par le courant, étant proportionnelle au produit de la force électromotrice par l'intensité, ou au

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 586-607. — Extrait des *Mémoires de Stockholm.*

quotient du carré de cette force par la résistance, doit être :

quand l'arc est fermé, $Q = A E I = A \frac{E^2}{R}$;

quand l'arc est ouvert, $Q' = A \frac{(E-D)^2}{R}$.

Perte due à l'arc .... $Q - Q' = A \frac{D(2E-D)}{R} = A \frac{D(2E-D)I}{E}$.

Si les unités sont convenablement choisies, A est l'équivalent calorifique du kilogrammètre. La chaleur disparue a pour équivalent un travail $\frac{Q-Q'}{A} = \frac{D(2E-D)I}{E}$. On voit donc que si D est constant comme l'expérience le prouve, le travail accompli par le courant dans l'arc voltaïque est proportionnel à son intensité I, aussi bien que le travail total qu'il accomplit dans un circuit fermé, lequel est $\frac{Q}{A} = EI$.

Non-seulement la force électromotrice de l'arc ne dépend pas de l'intensité du courant, mais elle est pareillement indépendante de la force électromotrice de la pile. C'est ce que M. Edlund a démontré par des expériences dans lesquelles le nombre des éléments a varié de 79 à 55 : la force électromotrice de la pile a varié de 25,22 à 15,91, tandis que celle de l'arc a oscillé seulement entre 6,7 et 6,9. Elle est restée à peu près égale à celle de 21 éléments Bunsen. On pourrait en conclure qu'il faut plus de 21 de ces éléments pour produire ce phénomène, ce qui n'est pas exact.

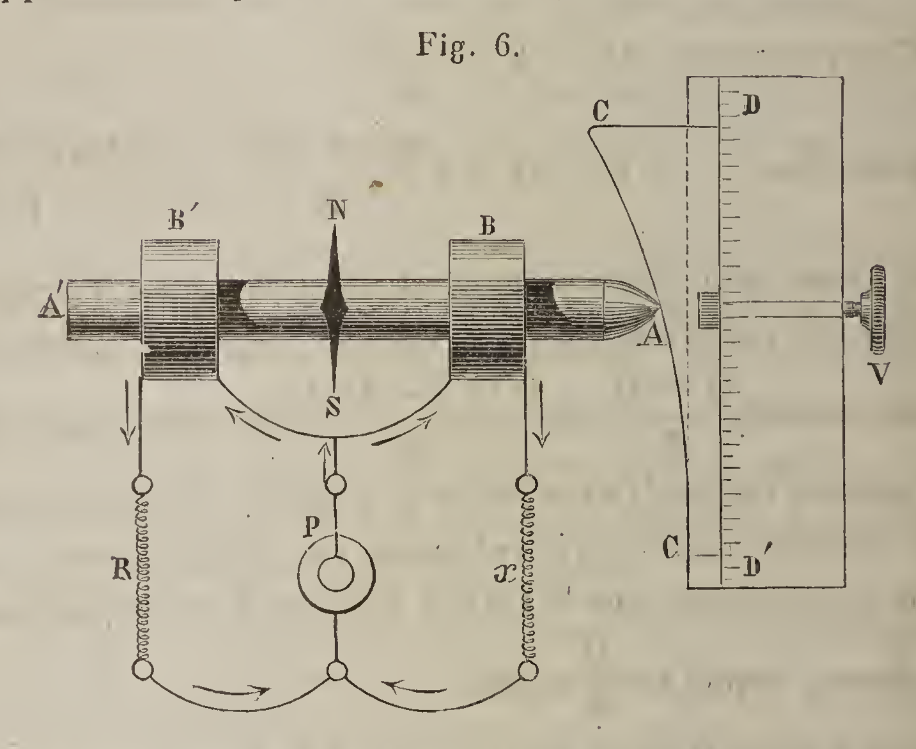
L'arc voltaïque était formé par des pointes de charbon; dans d'autres expériences il se produisait entre des pointes de cuivre : les lois du phénomène sont restées les mêmes.

Les résistances trouvées pour l'arc voltaïque sont plus petites qu'on ne l'aurait cru d'abord. Dans les expériences de la première série, la longueur de l'arc a varié de $0^{mm},4$ à $1^{mm},6$, et sa résistance de 1 à 4 douzièmes de la résistance totale du circuit. Quoique cette résistance paraisse faible, elle est bien suffisante pour rendre compte de l'énorme chaleur de l'arc voltaïque.

**14. Sur un appareil pour mesurer les résistances électriques; par M. C.-W. Siemens (1).**

L'appareil est représenté dans la *fig.* 6.

Fig. 6.




B et B′ sont deux bobines égales et parallèles, dans lesquelles glisse un axe AA′ dont le sommet A est en agate et s'appuie contre la courbe métallique CC′. La pile est en P. Le courant passe dans les deux bobines, dans un fil de résistance constante R et dans un autre de résistance variable $x$. L'axe AA′ porte en son milieu une boussole NS; lorsqu'on tourne le bouton V, la courbe CC′ se déplace, suivant la ligne DD′; l'extrémité A de l'axe mobile est poussée à droite ou à gauche, et l'aiguille aimantée est amenée dans une position où elle reste au zéro. L'extrémité C′ de la courbe s'arrête alors à une division de la règle DD′ qui indique la valeur de la résistance $x$. La règle DD′ est divisée en parties égales et la courbe CC′ est tracée par tâtonnement en mettant en $x$ des résistances connues.

**15. Sur un régulateur automatique des courants; par M. F. Kohlrausch (2).**

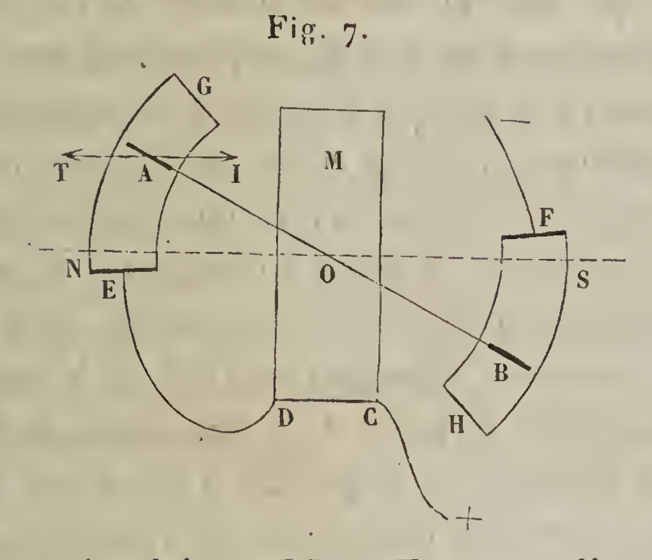
Imaginons une tige de cuivre suspendue horizontalement à un

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 270-273.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 266-279.

faisceau de fils de cocon, et recourbée à ses extrémités pour se souder à deux lames verticales A et B (*fig.* 7), qui plongent

Fig. 7.




dans deux auges circulaires, EG et FH, remplies de sulfate de cuivre. Plaçons au-dessous de cette tige le multiplicateur M d'un galvanomètre, dans l'intérieur duquel se meut un petit barreau aimanté fixé sur une seconde tige de cuivre qui vient en dehors du cadre se rattacher à la première par des montants verticaux. Cela posé, faisons entrer le courant dans le galvanomètre, en C par exemple; il sortira du multiplicateur en D, et de là un fil le conduira à une électrode E qui plonge dans la première auge; il parcourra donc le liquide de cette auge jusqu'à ce qu'il rencontre la lame A; il entrera par cette lame dans la tige AB, qui le conduira dans la seconde auge, d'où il sortira par une seconde électrode F symétrique de la première. En agissant sur le barreau aimanté, le courant fera tourner la tige AB autour de son point de suspension O; des longueurs variables AE et BF de sulfate de cuivre seront interposées dans le circuit, et à l'aide de ces résistances variables, l'intensité se maintiendra d'elle-même constante, pourvu que le multiplicateur soit perpendiculaire au méridien magnétique NS, et que le courant le traverse de manière à pousser le pôle austral du barreau aimanté vers le sud.

Si cette double condition est remplie, lorsque l'aimant aura la direction AB (nous pouvons pour la commodité de l'explication transporter les pôles en A et B), l'action de la terre sur le pôle austral sera une force T parallèle à NS, et par conséquent normale au plan du courant. Mais si le barreau qui est dans l'intérieur du multiplicateur est petit, l'action du courant sera aussi une force I

toujours normale au plan du courant, et par conséquent directement opposée à la force T. Il y aura donc équilibre si l'on a I = T quelle que soit la déviation AON de l'aiguille. Pour une position quelconque telle que A, on peut toujours obtenir l'équilibre en modifiant la force T à l'aide d'un aimant placé dans le méridien magnétique, et il est facile de voir que cet équilibre est stable. Cette position se conservera tant que le courant ne changera pas. S'il augmente, la force I l'emporte, le point A marche vers G, la résistance du liquide AE augmente, et le courant affaibli par cette résistance redevient égal à T. Si le courant diminue, la force T l'emporte, le point A se rapproche de E, la résistance du liquide AE diminue, et l'équilibre n'a lieu que lorsque le courant, renforcé par cette diminution de résistance, redevient encore égal à T. La seule partie utile des auges est celle qui s'étend de N en G et de S en H; voilà pourquoi j'ai supprimé le reste, et je n'ai pas figuré les auges divisées en deux parties égales par la ligne NS, comme dans le Mémoire original.

L'auteur rapporte quelques expériences propres à faire voir l'efficacité de son régulateur. Un courant qui pendant dix minutes variait de 10 pour 100 n'a plus varié que de 1 pour 100 en vingt-quatre heures, lorsqu'on l'a fait passer par le régulateur.

Dans une autre expérience, en intercalant des résistances dans le circuit, on a fait varier l'intensité du courant de 108 à 72, tandis qu'elle n'a plus varié que de 82,9 à 81,7 lorsque le régulateur a été placé sur le trajet du courant. Quand même cet appareil ne remplirait pas complétement le but que M. Kohlrausch espère avoir atteint, il est trop ingénieux pour que nous ayons pu le passer sous silence.

### 16. Sur les propriétés thermo-électriques du cristal de roche; par M. W. Hankel (1).

La forme cristalline du quartz est produite par la combinaison de deux rhomboèdres. Celui qui a les faces les plus développées est le rhomboèdre principal, l'autre est secondaire.

Par le refroidissement les faces du rhomboèdre principal s'électrisent —, celles du rhomboèdre secondaire sont +. C'est le con-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 621-631.

traire quand le cristal s'échauffe. Telle est en gros la loi du phénomène; nous renvoyons au Mémoire pour les détails.

17. **Sur un chronographe électrique; par M. W. Hankel** (1).

Un chronographe ne peut pas être simple. Nous devons donc nous contenter de citer celui-ci sans essayer de le décrire sommairement. Nous dirons seulement que dans cet appareil un mouvement d'horlogerie fait tourner avec une vitesse de 200 à 300 tours par minute un disque vertical en laiton de 285 millimètres de diamètre, sur lequel un courant électrique vient marquer, dans une rainure remplie de paraffine colorée, un point toutes les secondes et un autre point tous les 30 tours, ce qui permet de connaître exactement la durée de 30 tours du disque. Le même courant permet de marquer deux autres points au commencement et à la fin d'un phénomène, dont la distance de ces deux points marque la durée.

L'auteur a cherché à appliquer son appareil à plusieurs expériences qui peuvent être fort intéressantes pour les physiologistes.

## IV. — Acoustique.

18. **Sur l'interférence des sons du diapason; par M. H. Kiessling** (2).

Si l'on fait tourner autour de son axe un diapason mis en vibration, l'oreille perçoit des interférences dans quatre positions différentes. Ce phénomène connu depuis longtemps n'est pas encore complétement expliqué.

Le premier qui l'ait signalé est Th. Young, dans son célèbre Mémoire sur les interférences de la lumière. Depuis lors, un grand nombre de physiciens se sont occupés de cette question : l'auteur discute leurs expériences et leurs opinions. Les frères Weber, en 1825, étudièrent avec précision les lois de ce phénomène : un tuyau de carton était placé entre le diapason et l'oreille, et quand le diapason était dans la position du plus grand affaiblissement du son, on mesurait l'angle du plan des branches avec le rayon sonore ou l'axe du tuyau. Chladni fit remarquer qu'en plaçant le diapason au-dessus d'un verre renfer-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 134-165.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 177-207.

mant assez d'eau pour sonner à l'unisson, on observe très-facilement un renforcement quand le plan des branches est parallèle ou perpendiculaire à l'orifice du verre et un affaiblissement dans les positions intermédiaires. L'expérience se fait maintenant d'une manière beaucoup plus nette avec les résonnateurs d'Helmholtz : le renforcement est alors presque insupportable.

M. Weber avait conclu de ses expériences que les points d'intensité minimum forment dans l'espace des cylindres hyperboliques, dont les sections normales sont des hyperboles ayant leurs foyers sur les branches du diapason. Ce serait donc de véritables franges sonores analogues aux franges d'interférences lumineuses et suivant les mêmes lois. M. Kiesseling a bien reconnu ces surfaces d'interférence, mais il croit que ce sont des cylindres hyperboliques d'ordre supérieur.

19. **Sur les sons d'un diapason tournant; par M. W. Beetz** (1).

M. Beetz a observé que le son rendu par un diapason tournant n'est pas le même que lorsque le diapazon est fixe. Il y a non-seulement des variations périodiques dans l'intensité du son, mais une variation permanente dans la hauteur. Cette variation quelle est-elle, quelles sont ses lois, à quelle cause faut-il l'attribuer? C'est ce que l'auteur ne dit pas nettement dans les trois Mémoires qu'il consacre à ce sujet. Il finit par reconnaître que les sons du diapason tournant doivent suivre la loi générale rappelée par MM. Radau et Stefan : un son d'intensité périodiquement variable peut se décomposer en deux autres, dont l'un est plus haut et l'autre plus bas que le son fondamental.

On trouve dans le deuxième Mémoire (p. 315) la figure d'un résonnateur fort simple qui doit être très-commode. C'est un récipient florentin dont le fond communique par un tube en caoutchouc avec un verre plein d'eau que l'on peut faire monter ou descendre au moyen d'une crémaillère ; on fait ainsi changer le niveau de l'eau dans le récipient, ce qui permet de le mettre à l'unisson d'un son donné. Le diapason tournait au-dessus du goulot du récipient, et à l'aide du tube latéral introduit dans l'oreille on constatait le renforcement.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 490, et t. CXXX, p. 313 et 587.

**20. Sur un procédé pour compter les vibrations sonores; par M. Melde (1).**

Quand on fait arriver de l'eau dans un vase juste autant qu'un siphon placé dans ce vase peut en débiter, il arrive que des bulles d'air s'introduisent l'une après l'autre dans ce siphon, et il en résulte un son le plus souvent variable, mais quelquefois constant pendant assez longtemps. L'auteur modifie les dimensions du siphon pour obtenir des sons différents. Quand le son passait à la quinte grave, le nombre des bulles sur une même longueur diminuait de 16 à 11; le rapport de ces deux nombres est extrêmement voisin du rapport de 15 à 10, et celui-ci est égal à $\frac{3}{2}$ ou à l'intervalle de quinte.

**21. Sur les flammes sonores et sensibles (2); Influence des sons sur les veines gazeuses et liquides (3); par M. Tyndall.**

Ces Mémoires font partie du volume sur le son dont M. Gauthier-Villars publie en ce moment la traduction.

## V. — Optique.

**22. Sur les indices de réfraction des liquides; par MM. Landolt et Haagen.**

M. Landolt a mesuré précédemment les indices et les densités de sept acides du type $C^{2n} H^{2n} O^4$ (4), puis de trente autres liquides appartenant à diverses séries (5), dont M. Verdet a donné la liste au tome III de ces *Annales*. Aujourd'hui M. Haagen nous fait connaître dix-sept liquides appartenant aux combinaisons Haloïdes (6), ce qui porte à cinquante-quatre le nombre des liquides étudiés dans le même laboratoire par la même méthode.

Cette méthode consiste essentiellement à prendre pour source lumineuse un tube de Plücker à hydrogène, et à viser sur les

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 435-441.
(2) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 92-99.
(3) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 375-391.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXVII, p. 353 (1862).
(5) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 123 (1864).
(6) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 117-128 (1867).

mant assez d'eau pour sonner à l'unisson, on observe très-facilement un renforcement quand le plan des branches est parallèle ou perpendiculaire à l'orifice du verre et un affaiblissement dans les positions intermédiaires. L'expérience se fait maintenant d'une manière beaucoup plus nette avec les résonnateurs d'Helmholtz : le renforcement est alors presque insupportable.

M. Weber avait conclu de ses expériences que les points d'intensité minimum forment dans l'espace des cylindres hyperboliques, dont les sections normales sont des hyperboles ayant leurs foyers sur les branches du diapason. Ce serait donc de véritables franges sonores analogues aux franges d'interférences lumineuses et suivant les mêmes lois. M. Kiesseling a bien reconnu ces surfaces d'interférence, mais il croit que ce sont des cylindres hyperboliques d'ordre supérieur.

19. **Sur les sons d'un diapason tournant; par M. W. Beetz** (1).

M. Beetz a observé que le son rendu par un diapason tournant n'est pas le même que lorsque le diapazon est fixe. Il y a non-seulement des variations périodiques dans l'intensité du son, mais une variation permanente dans la hauteur. Cette variation quelle est-elle, quelles sont ses lois, à quelle cause faut-il l'attribuer? C'est ce que l'auteur ne dit pas nettement dans les trois Mémoires qu'il consacre à ce sujet. Il finit par reconnaître que les sons du diapason tournant doivent suivre la loi générale rappelée par MM. Radau et Stefan : un son d'intensité périodiquement variable peut se décomposer en deux autres, dont l'un est plus haut et l'autre plus bas que le son fondamental.

On trouve dans le deuxième Mémoire (p. 315) la figure d'un résonnateur fort simple qui doit être très-commode. C'est un récipient florentin dont le fond communique par un tube en caoutchouc avec un verre plein d'eau que l'on peut faire monter ou descendre au moyen d'une crémaillère ; on fait ainsi changer le niveau de l'eau dans le récipient, ce qui permet de le mettre à l'unisson d'un son donné. Le diapason tournait au-dessus du goulot du récipient, et à l'aide du tube latéral introduit dans l'oreille on constatait le renforcement.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 490, et t. CXXX, p. 313 et 587.

**20. Sur un procédé pour compter les vibrations sonores; par M. Melde (1).**

Quand on fait arriver de l'eau dans un vase juste autant qu'un siphon placé dans ce vase peut en débiter, il arrive que des bulles d'air s'introduisent l'une après l'autre dans ce siphon, et il en résulte un son le plus souvent variable, mais quelquefois constant pendant assez longtemps. L'auteur modifie les dimensions du siphon pour obtenir des sons différents. Quand le son passait à la quinte grave, le nombre des bulles sur une même longueur diminuait de 16 à 11; le rapport de ces deux nombres est extrêmement voisin du rapport de 15 à 10, et celui-ci est égal à $\frac{3}{2}$ ou à l'intervalle de quinte.

**21. Sur les flammes sonores et sensibles (2); Influence des sons sur les veines gazeuses et liquides (3); par M. Tyndall.**

Ces Mémoires font partie du volume sur le son dont M. Gauthier-Villars publie en ce moment la traduction.

## V. — Optique.

**22. Sur les indices de réfraction des liquides; par MM. Landolt et Haagen.**

M. Landolt a mesuré précédemment les indices et les densités de sept acides du type $C^{2n} H^{2n} O^4$ (4), puis de trente autres liquides appartenant à diverses séries (5), dont M. Verdet a donné la liste au tome III de ces *Annales*. Aujourd'hui M. Haagen nous fait connaître dix-sept liquides appartenant aux combinaisons Haloïdes (6), ce qui porte à cinquante-quatre le nombre des liquides étudiés dans le même laboratoire par la même méthode.

Cette méthode consiste essentiellement à prendre pour source lumineuse un tube de Plücker à hydrogène, et à viser sur les

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 435-441.
(2) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 92-99.
(3) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 375-391.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXVII, p. 353 (1862).
(5) *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, p. 123 (1864).
(6) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 117-128 (1867).

cent quarante-sept liquides différents, ne sont qu'en partie d'accord avec les conclusions de MM. Landolt et Haagen. La formule empirique proposée par eux ne peut donc pas être appliquée d'une manière aussi générale qu'ils paraissent le croire.

23. **Sur les variations de l'indice de réfraction de l'eau par la chaleur; par M. R. Rühlmann** (1).

L'auteur a déterminé les indices de réfraction de l'eau pour les trois raies du lithium, du sodium et du thallium. Les températures de l'eau ont varié de 0 à 96 degrés. Les expériences sont représentées par des courbes très-régulières, ou par des équations empiriques de la forme

$$\mu = a - bt^2 + ct^4.$$

| Température. | Volumes. | Raie du Lithium. | Raie du Sodium. | Raie du Thallium |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,0000 | 1,3315 | 1,3337 | 1,3357 |
| 50 | 1,0118 | 1,3269 | 1,3296 | 1,3308 |
| 100 | 1,0430 | 1,3165 | 1,3185 | 1,3208 |

L'indice de réfraction et la dispersion diminuent à mesure que la température s'élève. Cette variation ne présente absolument rien de remarquable dans le voisinage du maximum de densité.

L'auteur a déterminé le volume de l'eau au moyen de la formule empirique de Matthiessen : on peut se servir des nombres qu'il rapporte pour calculer $(\mu - 1)V$ et $(\mu^2 - 1)V$. Les deux produits diminuent de 0 à 100 degrés, le premier de 0,0014 et le second de 0,0084. Si donc le premier ne peut pas être considéré comme absolument constant, on peut dire au moins qu'il varie six fois moins que le second.

Ce Mémoire est riche en renseignements. On y trouve rapporté un très-grand nombre de déterminations de l'indice de l'eau faites par divers auteurs et qui malheureusement ne sont pas très-concordantes.

24. **Sur les limites des couleurs dans le spectre; par M. Listing** (2).

L'expérience nous a fait connaître deux spectres solaires, le pre-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXII, p. 1-29 et 177-204.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 564-577.

mier fourni par les prismes, le second par les réseaux. Dans le premier spectre, la distribution des couleurs est très-irrégulière et dépend à la fois de la longueur d'onde et de la nature du prisme; dans le second, la distribution des couleurs est beaucoup plus régulière et ne dépend que de la longueur d'onde seulement. Celui-ci est donc le spectre normal. Outre les sept couleurs de Newton, on peut encore y en reconnaître deux autres, le *brun* en deçà du rouge et le *lavande* au delà du violet. Du brun au lavande, la longueur d'onde diminue juste de moitié, c'est-à-dire que le nombre des vibrations devient double; le spectre nouveau embrasse donc une octave complète. Si maintenant on cherche à y marquer la limite de séparation des couleurs, on remarque que ces limites sont équidistantes. On en conclut que le nombre des vibrations croît en progression arithmétique; ce nombre peut être représenté pour les diverses couleurs par les termes de la progression ÷ 8.9... 15.16. Le brun fait 488 billions de vibrations par seconde, le rouge en fait 48 billions de plus que le brun, l'orangé 48 billions de plus que le rouge, et ainsi de suite jusqu'au lavande qui correspond à 976. Un changement de 48 billions dans le nombre des vibrations est donc nécessaire pour produire un changement dans la sensation de la couleur. On peut dire que les couleurs sont les notes de la lumière ; mais cependant l'analogie n'est pas complète, car l'œil est impressionné par la différence absolue des nombres de vibrations, tandis que l'oreille l'est surtout par leur rapport.

25. **Sur la théorie des anneaux de Newton; par M. A. Wangerin** (1).

La théorie ordinaire de ces anneaux suppose que les rayons interférents sont parallèles, et il en résulte qu'on devrait les apercevoir à toute distance, ce qui n'est pas. Le seul tracé de la marche des rayons fait voir que les deux faces de la lame mince n'étant pas parallèles, les rayons réfléchis sont nécessairement divergents.

En tenant compte de la forme de la lame mince, l'auteur évalue avec plus d'exactitude la différence de marche des rayons interférents, et il en déduit l'équation des courbes isochromatiques ou

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 497-524.

d'égale intensité pour chaque couleur. Ce sont des anneaux qui ont pour diamètre les valeurs admises jusqu'ici, mais dont le centre ne coïncide pas avec le point de contact de la lentille et du verre plan. Si on prend ce point de contact pour pôle des rayons vecteurs, on trouve que la somme des rayons vecteurs perpendiculaires au plan d'incidence suit la loi des diamètres de Newton, ce qui n'a plus lieu dans le plan d'incidence, ainsi que Newton l'avait d'ailleurs déjà reconnu.

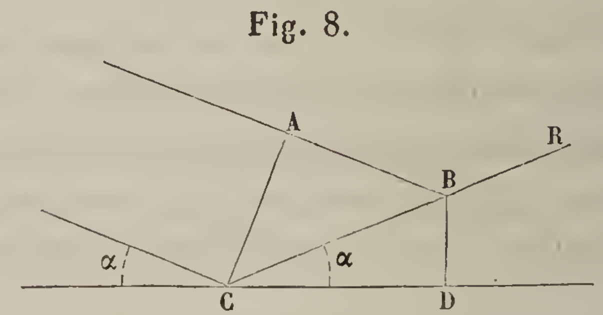
L'influence des réflexions multiples est négligeable, ainsi que le montre un calcul calqué sur celui de Poisson; mais l'épaisseur de la lame de verre posée sur la lentille ne l'est pas, et il en résulte une légère déformation des anneaux.

Avec un microscope monté sur un goniomètre, l'auteur a vérifié autant qu'il a pu les résultats de son analyse et en particulier l'excentricité des anneaux.

26. **Sur une théorie proposée par Fresnel et sur un procédé pour mesurer la grandeur moyenne de particules très-petites; par M. Ogden Rood** (1).

Quand on regarde l'image d'une bougie sur une lame de verre, on remarque que sous l'incidence rasante l'image est incolore, et que si l'incidence diminue l'image devient jaune, puis rouge et disparaît complétement. Fresnel expliquait ce phénomène par l'interférence de marche des rayons à grande longueur d'onde, différence qui dépend de la grandeur des inégalités de la surface et de l'angle d'inclinaison (2). Mais cette théorie n'a jamais été vérifiée par l'expérience.

Fig. 8.




Supposons qu'il y ait sur la surface CD du verre (*fig.* 8) une

(1) *Silliman's journal*, janvier 1867. — *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 540-543.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 316.

proéminence d'une hauteur $h = BD$, qui offre un plan réfléchissant parallèle à CD. On aura dans une direction unique BR deux rayons réfléchis, l'un en B et l'autre en C, dont la différence de marche sera $\delta = BC - AB$.

En désignant par $\alpha$ l'angle des rayons avec la surface, on voit facilement que $BC = \frac{h}{\sin\alpha}$, et que $AB = BC \cos 2\alpha$. La différence de marche est donc

$$\delta = \frac{h}{\sin\alpha}(1 - \cos 2\alpha) = 2h \sin\alpha.$$

Quand cette différence est égale à la moitié de la longueur d'onde d'une certaine couleur, cette couleur n'est pas réfléchie. A mesure que l'inclinaison avec la surface augmente, les couleurs les plus réfrangibles disparaissent d'abord, ce qui explique la teinte de l'image.

M. Rood expérimenta sur des verres noircis au noir de fumée. Il trouva que la lumière rouge cessait d'être réfléchie sous un angle $\alpha = 18$ degrés; il mesura ensuite le diamètre des grains de noir de fumée et le trouva égal en moyenne à 0,000018 de pouce. Il en résulte $\delta = 0{,}000011$, tandis que $\lambda = 0{,}000026$ pour le rouge de la raie C.

D'autres expériences faites sur une lame recouverte de fumée de magnésium lui ont donné des résultats analogues.

Si l'on considère la difficulté de ces mesures, on doit regarder la théorie de Fresnel comme vérifiée par l'expérience, et alors on peut s'en servir pour déterminer l'épaisseur des inégalités du verre ou des particules très-petites qui le ternissent. On trouve ainsi :

| | Diam. calculé. | Diam. mesuré. |
|---|---|---|
| Noir de fumée de paraffine. | 0,000019 | 0,000018 |
| Particules de magnésie..... | 0,000034 | 0,000036 |

27. **Théorie de la couleur rouge du crépuscule et des phénomènes analogues; par M. E. Lommel (1).**

On explique en général la couleur rouge de l'aurore et du cré-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 105-117.

puscule par l'absorption produite par la vapeur d'eau, qui serait plus grande pour le rouge que pour les autres couleurs. Mais quand le disque du soleil seul paraît rouge, comme on le voit dans certaines circonstances atmosphériques, ou lorsque l'astre nous apparaît soit à travers le brouillard, soit à travers un nuage de poussière, M. Lommel pense que cet effet doit être attribué, non à l'absorption de la vapeur d'eau, mais à la diffraction produite par des corpuscules de nature quelconque interposés entre le soleil et l'œil de l'observateur. Cette diffraction produit habituellement le phénomène des couronnes, et l'auteur ne paraît pas indiquer clairement dans quelles conditions les couronnes peuvent disparaître pour faire place à une simple coloration rouge du disque solaire. Il rattache cependant à son explication plusieurs cas où le rouge se produit dans nos expériences, transmission de la lumière à travers un liquide troublé par un précipité, ou à travers un verre noir ou un quartz enfumé, réflexion sur un corps mal poli, etc.

28. **Sur la phosphorescence et la fluorescence.**

M. Kindt, de Brême (1), fait connaître la phosphorescence développée par la chaleur dans trois minéraux : la chlorophane, la phosphorite d'Estramadure et la fluorine verte. Il a analysé la lumière émise : la première est un vert simple, la deuxième est une lueur jaune composée de vert, de jaune et de rouge, et la troisième offre deux raies noires, l'une dans le vert et l'autre près de l'orangé.

M. Hoh (2) signale ce passage de Gœthe, dans lequel on trouve déjà l'observation de la fluorescence de l'esculine : « Prenez une bande d'écorce fraîche de marronnier d'Inde et jetez-la dans un verre d'eau ; vous verrez apparaître au bout de très-peu de temps une magnifique couleur bleu de ciel si vous regardez le verre éclairé sur un fond noir, et une très-belle couleur jaune si vous regardez contre le jour. »

M. Goppelsröder (3) signale un liquide fortement dichroïque qui

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 160.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 658.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 464-472.

offre la plus belle fluorescence verte connue jusqu'ici, et que l'on retire ou du bois de Cuba (*Morus tinctoria*), ou de sa laque, ou de la couleur verte pour impression, formée par un mélange de cette laque avec le carmin d'indigo.

M. Ditte, de l'Ecole Normale, a préparé avec la laque de Cuba plusieurs dissolutions alcooliques dont la fluorescence est réellement bien remarquable. Voici le procédé qu'il a reconnu être à la fois le plus simple et le meilleur. La laque est mise en contact avec un excès d'acide acétique cristallisable qui la dissout complétement au bout de vingt-quatre heures; on ajoute à la masse six fois son volume d'alcool et on filtre; on a alors un liquide qui, par transparence, est rouge, et qui, par réflexion, est d'un vert magnifique. Cette même liqueur très-étendue avec de l'alcool donne aux vases de verre qu'elle mouille la teinte du verre d'urane : elle est d'ailleurs très-fluorescente. Si l'on ajoute à la dissolution dans l'acide acétique de l'éther bien privé d'alcool, il se précipite une matière jaune, et la liqueur perd ses propriétés; le précipité, redissous dans l'alcool, donne de nouveau un liquide dichroïque.

M. Ditte a encore remarqué que l'acide oxalique dissout partiellement la laque, mais la liqueur n'est pas dichroïque. Il en est de même de l'ammoniaque. La décoction de bois de Cuba n'est pas dichroïque, elle le devient immédiatement dès qu'on y ajoute de l'acétate d'alumine. Le quercitron et le fustel, traités de la même manière, ne donnent pas de liqueurs dichroïques.

La liqueur fluorescente, assez étendue pour être peu colorée, absorbe entièrement la partie la plus réfrangible du spectre, du bleu au violet. La fluorescence n'apparaît pas à la lumière du gaz et des lampes; elle est au contraire très-vive à la lumière du magnésium et dans les tubes de Geissler.

### 29. Sur le spectre fluorescent de l'étincelle électrique; par M. J. Müller (1).

L'étincelle de la bobine d'induction part entre des pointes métalliques; elle produit à travers une lentille et un prisme de quartz un spectre que l'on reçoit en même temps sur une bande

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 137-141.

de papier et sur un verre d'urane. Le spectre reçu sur le verre d'urane est six fois plus grand que le spectre reçu sur le papier quand l'étincelle part entre des pointes de zinc; il est neuf fois plus grand quand les pointes sont en aluminium. L'auteur a cherché à déterminer l'indice des rayons les plus réfrangibles de ce dernier spectre : il le trouve égal à 1,766, ce qui assigne à ces rayons une longueur d'onde de $0^{mm},00024$. Mais il n'y a là, à proprement parler, que des indications, et il est fâcheux que l'auteur ne se soit pas mis en mesure de comparer ses résultats avec ceux qu'ont fournis les expériences si précises de M. Mascart.

### 30. **Sur la fluorescence et la phosphorescence négatives; par M. C. Bohn** (1).

Les nombreux phénomènes de phosphorescence et de fluorescence observés jusqu'ici sont assujettis à la loi de Stokes : la réfrangibilité des rayons émis n'est jamais supérieure à celle des rayons excitateurs. M. Emsmann appelait cette fluorescence positive, proposant d'appeler fluorescence négative le phénomène inverse ou la transformation des rayons lumineux en rayons plus réfrangibles. C'est cette transformation que MM. Akin et Tyndall ont cru découvrir, quand ils ont produit la chaleur lumineuse par la concentration de la chaleur obscure, et qu'ils ont appelée la *calcescence* (Akin), ou la *calorescence* (Tyndall). Mais si cette transformation est possible, il y a un moyen bien simple de l'étudier, c'est d'utiliser la propriété curieuse du spath fluor de devenir lumineux quand on l'échauffe. Que l'on place quelques morceaux de ce minéral dans un four qui n'émet que des rayons obscurs, et on les verra devenir lumineux en fort peu de temps. Les rayons émis seraient donc plus réfrangibles que les rayons absorbés. Mais il faut remarquer que la phosphorescence du spath fluor sera notablement retardée si on l'enferme dans une enveloppe en sel gemme qui laisse cependant passer tous les rayons obscurs, et qu'elle se produira tout de même s'il est renfermé dans un tube de verre qui les arrête à peu près tous; et il ne sera pas difficile de s'assurer que ce qui intervient ici c'est la température et non l'excitation des rayons comme dans la phospho-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXX, p. 367-393.

rescence proprement dite. L'auteur ne peut voir dans ce phénomène, comme dans la calorescence de Tyndall, qu'un effet produit par l'échauffement du corps. Il ne considère pas la fluorescence négative comme impossible, mais il la regarde comme non démontrée jusqu'ici par l'expérience.

Pour la découvrir, que faudrait-il faire? Il faudrait placer une substance convenablement choisie à différentes places du spectre solaire et étudier avec soin la composition de la lumière fluorescente. C'est ce qui paraît n'avoir pas été fait pour toutes les substances. Ainsi la fluorescence rouge de la chlorophylle se produit déjà dans l'orangé, et on n'a jamais affirmé que cette lumière rouge ne contenait pas de rayons jaunes. La fluorescence de la dissolution de gaïac est signalée comme violette, et cependant, suivant M. Stokes, elle se produit entre les raies D et *b* du spectre, c'est-à-dire dans le vert. Si cela était vrai, ce corps, après avoir absorbé des rayons verts, pourrait émettre des rayons violets. Rien ne prouve que cela soit impossible, mais les expériences si nombreuses et si précises de M. Edm. Becquerel ne nous ont rien montré de semblable.

31. **Sur le spectre rayonnant; par sir David Brewster** (1).

Le célèbre physicien décrit ici un phénomène qu'il a observé depuis bien longtemps, car il l'a déjà montré, en 1814, au marquis de Laplace et à M. Biot.

Une petite image du soleil est toujours entourée de rayons, de quelque manière qu'elle soit formée, par réflexion, par réfraction ou autrement.

Si nous décomposons cette image à l'aide d'un prisme ou d'un réseau, nous obtiendrons d'abord le spectre ordinaire, mais en outre nous apercevrons au delà du violet une image de la radiation, que M. Brewster appelle *radiant spectrum*. Son centre est à peu près à l'endroit où les rayons chimiques ont leur maximum d'intensité.

Ce spectre rayonnant s'observe même avec des images colorées du soleil; il est d'autant plus loin de l'image déviée par un prisme que la couleur est plus réfrangible.

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 202-205.

Dans une expérience grossière faite sur l'image blanche dispersée par un prisme de flint, l'indice moyen du spectre était 1,596, l'indice du violet était 1,610, et celui de l'image rayonnante 1,640.

Dans ces expériences, la radiation est produite par l'action sur la rétine de l'image petite et brillante du soleil ; mais on obtient les mêmes résultats et plus distinctement en plaçant une surface de verre finement dépolie, soit en avant, soit en arrière du prisme, soit près de l'œil.

On ne connaît pas la théorie de ce phénomène : mais on pourrait peut-être, dit l'auteur, la rattacher à la belle explication de la fluorescence que l'on doit au professeur Stokes. Dans cette théorie, la radiation invisible des rayons chimiques est rendue visible par la diffusion que produisent les surfaces granulaires, de même que les rayons chimiques invisibles dans le spectre ordinaire sont rendus visibles par réflexion et diffusion sur les particules des corps fluorescents.

### 32. **Sur un nouveau fait relatif à la vision binoculaire ; par M. Claudet** (1).

Le thaumatrope peut donner lieu à une expérience remarquable au point de vue de la vision binoculaire. Elle nous apprend qu'en regardant avec les deux yeux nous pouvons apprécier la distance de deux objets séparés par l'épaisseur d'une carte. Si la carte a $\frac{1}{80}$ de pouce d'épaisseur, et si l'on regarde à 15 pouces, ce serait donc $\frac{1}{1200}$ de la distance que la vision binoculaire nous permettrait de reconnaître. Voici quelle est cette expérience.

Écrivons sur une carte un mot quelconque, les lettres impaires sur l'une des faces, et les lettres paires sur l'autre ; par exemple d'un côté V C O I, et de l'autre I T R A. Si l'on fait tourner la carte autour de la ligne d'écriture, on voit apparaître le mot VICTORIA. Les deux séries de lettres sont vues sur le même plan si l'axe de rotation est à égale distance des deux faces de la carte ; mais s'il est sur une des faces, les lettres écrites sur cette face paraîtront en arrière des autres, parce qu'en réalité lorsque le mouvement de rotation amènera devant l'œil la face qui les porte, elles seront

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 549.

plus éloignées que les autres de toute l'épaisseur de la carte. Le phénomène ne s'observe qu'avec les deux yeux. Il faut donc que les axes optiques convergent rapidement vers l'une ou vers l'autre face, et que le faible changement de divergence rende sensible une variation dans la distance aussi faible que l'épaisseur d'une carte.

### 33. **Notes d'optique; par M. Dove** (1).

#### I. — *Recomposition des couleurs du spectre.*

Dans un disque de carton blanc de 8 pouces de diamètre, découpez et enlevez 32 secteurs. Supposons que les secteurs enlevés soient deux fois plus larges que ceux qui restent : quand on fera tourner le disque devant une surface blanche, celle-ci n'aura plus que les $\frac{2}{3}$ de son éclat pour l'œil placé en avant du disque. Si devant l'œil vous mettez un prisme, vous verrez des couleurs quand le disque sera fixe, et du blanc quand il tournera. Il en sera de même si le cercle est éclairé par devant et vu sur un fond noir. L'auteur cite encore plusieurs autres expériences du même genre.

#### II. — *Couleurs subjectives produites par la lumière électrique.*

Supposons le disque précédent éclairé par de la lumière jaune, pendant qu'il tourne avec rapidité. Lorsque l'œil sera fatigué par la vue de cette lumière jaune, éclairons le disque par les étincelles d'une machine de Holtz. Les secteurs pleins nous paraîtront jaunes, tandis que les secteurs enlevés, reconnaissables parce qu'ils sont les plus larges, seront éclairés d'un bleu vif.

#### III. — *Effets de stéoroscopie obtenus avec deux yeux ou avec un seul œil.*

Considérez attentivement les deux dessins stéréoscopiques faits pour chaque œil, de manière à obtenir la sensation du relief : avec un peu d'exercice, on n'a besoin d'aucun appareil pour cela. Ce relief obtenu, fermez un œil et vous verrez une des projec-

---

(1) *Monatsbericht*, de février 1867. — *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 651 655, et t. CXXXII, p. 474-479.

tions qui vous paraîtra concave si le relief était convexe, et réciproquement.

L'auteur cite deux ou trois faits analogues sans explication.

IV. — *Polarisation de la lumière par des réflexions multiples.*

L'appareil de M. Dove rappelle le kaléidoscope d'OErtling. Il a la forme d'un tronc de pyramide quadrangulaire ouvert aux deux bouts ; les faces sont des miroirs ayant la forme de trapèzes dont les bases ont pour longueurs 9 millimètres et $31^{mm},5$, et sont distantes de $263^{mm},6$. Si l'on place devant la petite base de la pyramide un diaphragme percé d'un trou rond de même diamètre (9 millimètres), et si l'on regarde par la grande base, on voit deux séries d'images formant une croix. Si l'on regarde ces images à travers une lame de gypse analysée par un nicol, on voit les images de l'une des branches de la croix qui sont colorées, celles de l'autre branche ont des couleurs complémentaires, et au centre de la croix le trou vu directement est incolore.

Le phénomène est beaucoup plus beau si l'on emploie l'appareil comme analyseur. Après avoir fermé la grande base de la pyramide par un verre trempé, on regarde par la petite base la lumière polarisée par réflexion sous un miroir, et on aperçoit, en regardant à droite et à gauche, quatre-vingt-une images disposées symétriquement. Dans deux directions rectangulaires, ces images sont coupées par des croix, noires pour les unes, et blanches pour les autres. Les couleurs y sont complémentaires et d'autant plus vives qu'on s'éloigne plus du centre; dans les directions diagonales, elles disparaissent presque complétement.

Un tube de verre entouré de papier noir forme un appareil analogue au précédent, puisqu'il offre à l'intérieur un long miroir cylindrique. Un tube de 352 millimètres de longueur, de 12 millimètres de diamètre, étant fermé par un diaphragme percé d'un trou de 3 millimètres de diamètre, montre comme image de cette ouverture six anneaux, qui offrent des phénomènes analogues aux précédents quand on polarise la lumière, en se servant du tube soit comme polariseur, soit comme analyseur. Cet appareil, que chacun peut faire, produit d'assez jolis effets.

Ces expériences, qui méritent d'être rappelées, ne sont pas aussi nouvelles que M. Dove le croit.

34. **Étude de la refrangibilité des milieux transparents non homogènes; par M. Tœpler** (1).

L'auteur a publié à Bonn, en 1864, une méthode pour étudier les défauts des milieux transparents tels que les imperfections du verre des lentilles. Il l'applique aujourd'hui à l'étude de stries produites dans les liquides par des mouvements intestins, ou de celles que produisent dans l'air les ondes sonores ou les décharges électriques. Cette méthode, que l'auteur croit nouvelle, n'est que la reproduction exacte de celle que M. Foucault a décrite dans les *Annales de l'Observatoire de Paris*, et qu'il a appliquée avec tant de succès à l'étude des verres d'optique.

## VI. — Actions moléculaires.

35. **Sur la constitution des veines liquides; par M. Rodwell** (2).

Savart avait constaté que la partie trouble de la veine liquide était constituée par des gouttes qui changeaient périodiquement de forme. Plateau avait indiqué une manière plus simple de les observer, consistant à ralentir considérablement la vitesse du jet en laissant tomber des gouttes d'huile dans de l'alcool de même densité. M. Rodwell a eu l'idée de forcer une sphère d'huile à se diviser spontanément par l'action de la pesanteur. Voici comment il s'y est pris.

Dans un alcool ayant une densité convenable, il place une sphère d'huile de 40 à 50 millimétres de diamètre, qui se maintient à 20 ou 30 millimètres de la surface. En chauffant le liquide par la partie inférieure, l'équilibre de température ne s'établit que lentement dans toute la masse; la partie inférieure de la sphère d'huile est plongée dans une couche plus chaude et par conséquent moins dense que la partie supérieure; elle tend donc à tomber, et on voit la goutte qui d'abord s'allonge, puis se divise en deux autres séparées par un mince filet d'huile. Bientôt la partie inférieure se détache et tombe au fond de l'eau sous la forme d'un ellipsoïde successivement allongé et aplati : le filet qui réunissait

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 33-55, et p. 180-215.
(2) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 109-117.

les deux grosses masses se résout en petites gouttes, et la masse supérieure monte au niveau du liquide, où elle prend la forme d'une demi-sphère dont la surface plane coïncide avec celle du liquide.

L'explication de ce phénomène repose sur l'inégalité de température des couches successives. L'auteur a constaté que dans les liquides homogènes la différence de température d'une couche à l'autre était insignifiante, mais que dans les liquides hétérogènes elle était beaucoup plus considérable qu'on n'aurait pu le croire d'abord. Si par exemple on prépare un mélange ayant la densité de l'huile, si l'on y introduit une sphère d'huile, et si pour amener la sphère dans une position convenable on ajoute de l'alcool, il arrive que l'alcool et l'eau ne se mêlent que très-imparfaitement, et que le liquide a réellement une densité décroissante de bas en haut. Si alors on le chauffe par la partie inférieure, sa température décroît comme sa densité : la couche inférieure est à 46 degrés, la supérieure à 30 degrés, et on a ainsi une différence de température de 16 degrés entre le bas et le haut d'une colonne liquide qui n'a que 175 millimètres de hauteur. Ce résultat est fort curieux et méritait d'être noté.

36. **Sur les gouttes et les bulles; par M. F. Guthrie** (1).

Un liquide coule avec une vitesse constante sur une boule, et les gouttes qui tombent de cette boule sont comptées et pesées :

1° Les gouttes sont d'autant plus grosses qu'elles se succèdent plus rapidement;

2° Plus une solution est concentrée, plus les gouttes sont petites;

3° Plus la boule est petite, plus les gouttes sont petites et plus elles se succèdent rapidement;

4° La grosseur des gouttes diminue quand la température s'élève.

Dans la deuxième partie de son Mémoire, l'auteur fait plonger la boule où se forment les gouttes dans divers liquides : eau, glycérine, benzine, etc., et mesure le volume des gouttes qui se suc-

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, vol. XIII et XIV. — *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, p. 128-147.

cèdent à des intervalles déterminés. Si un liquide A donne des gouttes plus grosses que B dans l'air, un troisième liquide C donne des gouttes plus grosses dans A que dans B.

Un deuxième Mémoire est relatif aux bulles de gaz. Le gaz était entraîné par une trompe. La grosseur des bulles ne dépend pas de la vitesse de l'écoulement, mais de la nature du gaz. Par exemple, on a compté 2 175 bulles d'azote pour faire 50 centimètres cubes, tandis qu'il n'a fallu que 1 981 bulles d'hydrogène pour le même volume. La grosseur des bulles dépend encore de la nature du liquide dans lequel elles se dégagent : ainsi, 100 bulles d'air feront un volume de $41^{cc},1$ dans le mercure; de 8,6 dans l'eau, et de 4,8 dans l'alcool.

# REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

## PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

## PAR M. WURTZ.

**Sur l'identité du corps contenu dans l'atmosphère et décomposant l'iodure de potassium avec l'ozone; par M. Th. Andrews (1).**

On a admis depuis bien des années, principalement sur l'autorité de M. Schœnbein, que le corps contenu dans l'atmosphère et colorant le papier ioduré et amidonné est identique avec l'ozone. Cette identité ayant été mise en doute, dans ces derniers temps, l'auteur a entrepris des recherches à ce sujet. La propriété de colorer le papier ioduré est la seule qui soit commune à ce corps et à l'ozone; mais comme d'autres corps, tels que l'acide nitrique et le chlore, que l'atmosphère pourrait contenir, possèdent aussi la propriété dont il s'agit, le fait seul de la coloration ne prouve rien.

Un des caractères les plus curieux de l'ozone est son pouvoir d'oxyder le mercure : peu d'expériences sont aussi frappantes que celle qui consiste à faire arriver quelques bulles d'oxygène électrolytique à la surface d'un demi-kilogramme ou d'un kilogramme de mercure. Le métal perd immédiatement son éclat, sa mobilité, sa convexité, et quand on l'agite dans le vase il en couvre la surface de couches miroitantes.

Le corps contenu dans l'atmosphère agit de la même manière sur le mercure. Lorsqu'on fait passer un courant d'air, donnant la réaction avec le papier ozonoscopique, sur la surface du mercure, contenu dans un tube en U, le métal est distinctement oxydé à l'endroit où l'air arrive en contact avec lui.

Toutefois cette expérience ne peut pas être considérée comme concluante, par la raison que le mercure perd son éclat et sa mobilité sous l'influence d'un grand nombre de corps.

(1) *Proceedings of the Royal Society*; 1867, n° 94.

On sait que les réactions de l'ozone disparaissent lorsque ce corps est dirigé dans des tubes contenant du peroxyde de manganèse sec ou d'autres corps de la même classe. Il en est de même avec le corps de l'atmosphère qu'on présume être de l'ozone. Environ 80 litres d'air atmosphérique ont été dirigés à travers un tube contenant du peroxyde de manganèse et ensuite sur du papier ozonoscopique très-sensible. On n'a observé aucun changement de teinte, bien que 10 litres du même air aient distinctement coloré le papier, sans l'interposition du peroxyde.

Mais l'action de la chaleur fournit une preuve plus concluante encore de l'identité du corps de l'atmosphère avec l'ozone. On sait que l'ozone est rapidement détruit à la température de 237 degrés. On a donc disposé un appareil, dans lequel un courant d'air pouvait être chauffé à 260 degrés, dans un ballon d'une capacité de 5 litres. Au sortir de ce ballon l'air traversait un tube en U, long de 1 mètre, et dont la paroi interne était mouillée, le tube lui-même étant plongé dans l'eau froide. En faisant passer à travers cet appareil de l'air atmosphérique, dans des conditions convenables, avec une rapidité de 3 litres à la minute, le papier ozonoscopique était distinctement coloré en deux ou trois minutes, pourvu que le ballon ne fût pas chauffé. Mais lorsque l'air qu'il contenait était porté à 260 degrés, il n'exerçait plus aucune action sur le papier, quelle que fût la durée du courant.

Des expériences semblables ont été faites, avec les mêmes résultats, sur l'air d'une vaste chambre, artificiellement chargé d'ozone électrolytique. D'un autre côté, l'air renfermant des traces de chlore ou de vapeur nitreuse colore le papier ozonoscopique, que le ballon soit chauffé ou non.

On peut donc conclure de toutes ces expériences que le corps de l'atmosphère qui décompose l'iodure de potassium est identique avec l'ozone.

---

### Sur la présence de l'ozone dans l'air atmosphérique; par M. Schœnbein (1).

On a quelquefois attribué à l'acide hyponitrique la propriété

(1) Communication faite par M. Schœnbein à l'Association scientifique de France. Session à Metz, en mai 1867.

que possède le papier ioduré et amidonné de bleuir au contact de l'air. Il est incontestable que le passage d'étincelles électriques dans l'atmosphère donne lieu à la formation d'une petite quantité d'acide hyponitrique, et que la moindre trace de cet acide (ou plutôt d'acide nitreux) dans l'eau suffit pour que celle-ci acquière la propriété de bleuir le papier ozonoscopique.

Toutefois l'auteur n'a jamais pu constater que l'eau de pluie d'orage manifeste cette propriété. En effet, ce n'est pas de l'acide nitreux qu'elle renferme, ce sont des traces de nitrite et de nitrate d'ammoniaque, car l'acide hyponitrique formé dans l'air vient saturer le carbonate d'ammoniaque que renferme l'atmosphère. De telles eaux de pluie peuvent bleuir le papier ioduré-amidonné lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique étendu.

Il résulte de ce qui précède que l'acide hyponitrique existant dans l'atmosphère ne peut point bleuir le papier ozonoscopique, ou du moins qu'il ne pourrait le bleuir qu'exceptionnellement s'il y était contenu à l'état libre.

Il est donc certain que les phénomènes d'oxydation qui se produisent constamment, sous l'influence des courants d'air libre, ne peuvent pas être attribués à l'acide hyponitrique. L'auteur le prouve à l'aide d'un réactif nouveau, le protoxyde de thallium. L'oxygène ordinaire est sans action sur ce corps, mais l'ozone s'y combine rapidement pour former du peroxyde qui est brun. Il en résulte que du papier qui a été trempé dans une solution de protoxyde de thallium prend rapidement une teinte brune lorsqu'il est soumis à l'action de l'ozone. Or ce papier brunit lorsqu'il est exposé à l'air libre. On peut en conclure que cet effet est dû à l'ozone que renferme l'atmosphère, car le papier ne brunit pas sous l'influence de l'acide hyponitrique.

Lorsque le protoxyde de thallium est uni à l'acide carbonique, il brunit beaucoup plus lentement sous l'influence de l'ozone.

M. Schœnbein fait remarquer que le papier imprégné de protoxyde de thallium est moins sensible à l'action de l'ozone que le papier ioduré-amidonné. Il signale une réaction qui permet d'en augmenter la sensibilité. L'oxyde brun de thallium bleuit rapidement la teinture de gaïac. Si donc on humecte avec cette teinture des bandes de papier de thallium qui ont été exposées au contact

de l'air, elles bleuiront quand même elles ne renfermeraient que des traces de protoxyde de thallium insuffisantes pour les colorer en brun.

---

**Sur l'acide oxyéthylène-disulfonique et sur un nouveau mode de formation de l'acide iséthionique; par M. Th. Meves (1).**

L'acide iséthionique se forme, d'après l'auteur, par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le sulfovinate de baryte sec. En mêlant parties égales des deux corps on obtient une masse noire. On la chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'elle cesse de dégager de l'acide sulfureux, puis on l'introduit dans l'eau; on fait bouillir la liqueur pendant quelques heures, pour détruire l'acide sulfovinique qu'elle pourrait encore renfermer. En neutralisant par le carbonate de baryte et en évaporant la solution on obtient un sel entièrement insoluble dans l'alcool. Décomposé par le carbonate de potasse, il donne un sel de potasse qui se dépose de l'alcool en lames semblables à celles du chlorate de potasse. C'est de l'iséthionate de potasse.

Pour convertir ce sel en un acide disulfurique (disulfonique), l'auteur l'arrose avec environ trois fois son poids d'acide sulfurique fumant. L'iséthionate se dissout avec dégagement de chaleur. La solution chauffée pendant deux heures au bain-marie se colore à peine. Après l'avoir étendue de beaucoup d'eau, on la neutralise par le carbonate de baryte naturel, et on décompose la solution filtrée et évaporée par le carbonate de potasse. On obtient ainsi un sel de potasse cristallisable en aiguilles groupées en aigrettes, et dont la composition est exprimée par la formule $K^2C^4H^4S^4O^{14}$ (2). Le sel est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il est très-stable. On peut le chauffer à 300 degrés sans le décomposer. Le sel de baryte correspondant cristallise comme le sel de potasse. Comme lui il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'acide oxyéthylène-disulfonique est un liquide épais, sirupeux.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 196 (nouvelle série, t. LXVII); août 1867.

(2) $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$; $S = 16$.

L'auteur exprime par les formules suivantes les relations de composition que présente cet acide avec l'acide iséthionique :

$$\underbrace{(C^4H^5O^2)'\,[\mathbf{S}^2\mathbf{O}^4]\,O.HO}_{\text{Acide iséthionique.}} \qquad \underbrace{(C^4H^4O^2)''\begin{bmatrix}\mathbf{S}^2\,\mathbf{O}^4\\ \mathbf{S}^2\,\mathbf{O}^4\end{bmatrix}O^2.2\,HO.}_{\text{Acide oxéthylène-disulfonique.}}$$

L'acide oxéthylène-disulfonique résulte de l'addition directe de $S^2O^6$ aux éléments de l'acide iséthionique (1).

---

**Sur la phénylène-diéthylacétone et l'éthylène-diéthylacétone; par M. G. Wischin (2).**

La *phénylène-diéthylacétone* prend naissance par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de l'acide phtalique :

$$\underbrace{\begin{matrix}C^{12}H^4\\ Cl^2\end{matrix}\begin{bmatrix}\mathbf{C}^2\mathbf{O}^2\\ \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2\end{bmatrix}}_{\text{Chlorure de l'acide phtalique.}} + 2\,C^4H^5Zn = 2\,ZnCl + \underbrace{\begin{matrix}C^{12}H^4\\ (C^4H^5)^2\end{matrix}\begin{bmatrix}\mathbf{C}^2\mathbf{O}^2\\ \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2\end{bmatrix}}_{\text{Phénylène-diéthylacétone.}}$$

Le chlorure de l'acide phtalique se prépare par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phtalique séché à 100 degrés. Pour modérer l'action du zinc-éthyle sur ce chlorure, on étend ce dernier de dix fois son volume de benzine. On laisse tomber goutte à goutte le zinc-éthyle dans le mélange qu'on maintient à une température de 15 à 20 degrés. Du chlorure de zinc se dépose à l'état solide avec la plus grande partie de la nouvelle acétone dont une petite portion seulement reste en dissolu-

---

(1) On peut exprimer, par les formules suivantes, les relations qui existent entre les acides sulfurique, éthylsulfurique, iséthionique, oxéthylène-disulfonique ($C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $S = 32$) :

$$\underbrace{\overset{''}{S}O^2\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide sulfurique.}} \quad \underbrace{\overset{''}{S}O^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide éthylsulfurique (sulfovinique).}} \quad \underbrace{C^2\overset{''}{H}^4\left\{\begin{matrix}SO^2.OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide iséthionique.}} \quad \underbrace{C^2\overset{''}{H}^4\left\{\begin{matrix}SO^2.OH\\ SO^2.OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide oxéthylène-disulfonique.}}$$

A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 259 (nouvelle série, t. LXVII); septembre 1867.

tion dans la benzine. En ajoutant de l'eau, on dissout le chlorure de zinc et on laisse la phénylène-diéthylacétone. On dissout ce dernier corps dans l'éther, et, après avoir agité la solution éthérée avec une solution très-étendue de soude caustique pour enlever une petite quantité d'acide phtalique régénéré, on la décolore par le charbon animal, puis on l'abandonne à l'évaporation spontanée. La phénylène-diéthylacétone se dépose alors sous forme de magnifiques cristaux volumineux incolores, doués d'une odeur agréable de fruit, fusibles à 52 degrés, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Ce corps ne s'unit pas aux bisulfites alcalins.

L'*éthylène-diéthylacétone* prend naissance par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle :

$$\underbrace{\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl^2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2 \\ \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2 \end{matrix}\right]}_{\text{Chlorure de succinyle.}} + 2\,C^4H^5Zn = +\ 2\,ZnCl + \underbrace{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2 \\ \mathbf{C}^2\mathbf{O}^2 \end{matrix}\right]}_{\text{Éthylène-diéthylacétone.}}$$

On opère en employant les précautions que l'on vient d'indiquer. Le nouveau corps est un liquide jaunâtre, mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

---

**Sur le cyanure de thionyle et sur quelques produits de décomposition du chlorure de thionyle; par M. Fr. Gaube** (1).

I. On prépare le chlorure de thionyle en dirigeant du gaz sulfureux sur du perchlorure de phosphore, dont il convient d'employer au moins 1 kilogramme. On sépare le chlorure de thionyle par distillation fractionnée de l'oxychlorure de phosphore formé en même temps. Le premier bout entre 78 et 79 degrés.

Le chlorure de thionyle réagit même à la température ordinaire sur le cyanure d'argent. La réaction terminée, l'éther anhydre extrait du résidu une substance qui cristallise en paillettes

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 263 (nouvelle série, t. LXVII); septembre 1867.

blanches brillantes. Ce corps constitue le cyanure de thionyle :

$$S^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2Az \\ C^2Az \end{array} \right. (1).$$

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution éthérée le laisse déposer en longues aiguilles, dont la densité à 18 degrés est égale à 1,44 approximativement. Il possède une odeur irritante, fond à 70 degrés et se sublime en paillettes blanches; il se décompose lorsqu'il est exposé à l'air. Lorsqu'on fait bouillir ce cyanure avec de l'eau ou avec des acides étendus, il se dégage de l'acide prussique et de l'acide sulfureux. Les alcalis lui font éprouver le même dédoublement.

II. Le chlorure de thionyle réagit à la température ordinaire sur le zinc-éthyle. La réaction est très-énergique, et, pour la modérer, il convient de diriger les vapeurs de chlorure de thionyle étendues de gaz carbonique sur une couche de zinc-éthyle. Il en résulte une masse visqueuse qui, distillée avec l'eau, donne de l'hydrate de zinc et laisse dégager un corps qui se condense en gouttes oléagineuses. Cette huile est du sulfure d'éthyle bouillant à 91 degrés. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$S^2O^2Cl^2 + 2\,ZnC^4H^5 = \underbrace{S^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right.}_{\text{Sulfure d'éthyle.}} + 2\,ZnCl + ZnO + C^4H^5O\ (2).$$

---

**Sur divers acides tanniques** (3).

I. — ACIDE QUINOTANNIQUE; *par M. O. Rembold.*

L'acide quinotannique, que l'on peut préparer d'après le procédé de M. Schwarz (*Sitzungsberichte der Wiener Academie*, t. VII, p. 249), se dédouble par l'ébullition avec l'acide sulfurique

---

(1) $S = 16$; $O = 8$; $C = 6$.

(2) Il se forme probablement de l'éthylate de zinc. A. W.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 270 (nouvelle série, t. LXVII); septembre 1867.

étendu en glucose et en *rouge quinique*. Ce dernier corps se dépose sous forme d'une poudre d'un brun rouge. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{28}H^{22}O^{14}.$$

Il contient deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Fondu avec la potasse caustique, il se dédouble en un produit brun et acide protocatéchique $C^7H^6O^4$.

## II. — Acide quinovatannique.

Il se dédouble sous l'influence des acides en sucre et en rouge quinovique. La potasse fondante convertit ce dernier en acide protocatéchique.

## III. — Acide ratanhiatannique; *par M. A. Grabowski.*

La racine de ratanhia renferme un acide tannique que l'éther en extrait en même temps qu'une certaine quantité de cire. Celle-ci peut être séparée par l'alcool. Pour le séparer d'une matière neutre, la ratanhine, on le précipite par l'acétate de plomb et on décompose le précipité plombique par l'hydrogène sulfuré. L'acide ratanhiatannique est rouge, forme avec l'eau une solution trouble, réduit le tartrate cuprico-potassique, et donne avec les sels ferriques une coloration d'un vert foncé. Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, il donne, d'après M. Wittstein, une résine rouge amorphe, le *rouge de ratanhia*, et une matière sucrée. Il appartient donc à la classe des glucosides.

D'après l'auteur, la composition de ce corps est probablement exprimée par la formule

$$C^{26}H^{22}O^{11},$$

qui a été attribuée par M. Rochleder à un produit rouge résultant de la décomposition du tannin des châtaignes. Comme ce dernier, le rouge de ratanhia donne, par l'action de la potasse fondante, de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

IV. — Acide filixtannique; *par M. G. Malin.*

La décoction de racine de fougère est trouble. Elle cède à l'éther une matière résineuse brune. Lorsque, après ce traitement, on la précipite par l'acétate de plomb, il se forme un précipité brunâtre qui renferme l'acide filixtannique. Séparé du sel de plomb et purifié, il se présente sous forme d'une masse très-hygroscopique, qui ressemble beaucoup à l'acide quinotannique. L'alcool absolu le dissout difficilement, l'alcool ordinaire abondamment. Le chlorure ferrique forme avec lui une coloration verte qui passe au rouge sous l'influence de la soude. Il réduit la liqueur cupropotassique et précipite la gélatine. L'acide sulfurique étendu et bouillant le dédouble en glucose et en *rouge filicique.* Ce dernier corps donne à l'analyse des nombres qu'on peut exprimer par la formule

$$\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}^{12}.$$

La potasse fondante le convertit en acide protocatéchique et en phloroglucine.

V. — Acide filicique; *par M. A. Grabowski.*

M. Luck a désigné sous ce nom une substance qu'on obtient par l'évaporation de la teinture éthérée de la racine de fougère mâle (*Aspidium filix mas*).

Cet acide se dépose à la longue, sous forme de cristaux fins, de l'extrait de racine de fougère mâle. Après l'avoir lavé avec de l'éther et de l'alcool éthéré, on le dissout dans l'alcool faible en ajoutant une petite quantité de carbonate de potasse; on décolore au besoin la solution avec du charbon animal, et, après l'avoir étendue de beaucoup d'eau, on précipite par l'acide acétique. On obtient ainsi un précipité blanc volumineux.

La potasse fondante dédouble l'acide filicique en acide butyrique et en phloroglucine. Lorsqu'on se contente d'évaporer cet acide avec la potasse caustique, jusqu'à consistance de bouillie épaisse, l'éther extrait de ce produit, indépendamment d'une certaine quantité de phloroglucine, un corps peu soluble qui est la phloroglucine monobutyrique :

$$\text{C}^{6}\text{H}^{5}(\text{C}^{4}\text{H}^{7}\text{O})\,\text{O}^{3}.$$

L'acide filicique lui-même peut être envisagé comme la phloroglucine dibutyrique :

$$C^6H^4(\text{Ɵ}^4H^7\text{Ɵ})^2\text{Ɵ}^3 = \left.\begin{matrix} \text{Ɵ}^6H^3 \\ H \\ (\text{Ɵ}^4H^7\text{Ɵ})^2 \end{matrix}\right\} \text{Ɵ}^3.$$

Son dédoublement, sous l'influence de la potasse caustique, est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{\text{Ɵ}^{14}H^{18}\text{Ɵ}^5}_{\text{Acide filicique.}} + 2H^2\text{Ɵ} = \underbrace{2\,\text{Ɵ}^4H^8\text{Ɵ}^2}_{\text{Acide butyrique.}} + \underbrace{\text{Ɵ}^6H^6\text{Ɵ}^3}_{\text{Phloroglucine.}}.$$

VI. — Acide tannique de l'écorce de racine de grenadier; *par M. O. Rembold.*

On extrait l'acide tannique de la décoction aqueuse d'écorce de racine de grenadier, en la précipitant par l'acétate de plomb, et en fractionnant cette précipitation. Le précipité qui se forme d'abord renferme une certaine quantité d'acide tannique ordinaire; le précipité formé en dernier lieu renferme un acide qui se dédouble, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en glucose et en *acide ellagique* $\text{Ɵ}^{14}H^6\text{Ɵ}^8$. En se fondant sur ce mode de dédoublement, on peut attribuer à l'acide tannique de l'écorce de racine de grenadier la formule $\text{Ɵ}^{20}H^{16}\text{Ɵ}^{13}$, qui s'accorde d'ailleurs avec les analyses.

---

## Sur les relations qui existent entre les acides tanniques, les glucosides, les phlobaphènes et les résines; par M. H. Hlasiwetz (1).

M. Strecker a fait voir le premier que l'acide tannique de la noix de galle se dédouble par l'ébullition avec les acides étendus, en acide tannique et en glucose. Les autres tannins qu'on a retirés de divers produits végétaux éprouvent des dédoublements analogues, ainsi que cela résulte des travaux de M. Hlasiwetz et de ses élèves. Ils donnent, en se dédoublant sous l'influence des acides, indépendamment du sucre, soit des acides, soit des ma-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 290 (nouvelle série t. LXVII); septembre 1867.

tières brunes indifférentes. Parmi ces dernières, quelques-unes donnent de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine, lorsqu'on les traite par la potasse fondante.

Ces faits établissent des relations entre les acides tanniques et diverses autres substances végétales dont la constitution est déjà connue, relations qui sont indiquées dans le tableau suivant :

| | PRODUITS de dédoublement. | PRODUITS D'OXYDATION par la potasse fondante. |
|---|---|---|
| Acide quercitannique..... | Glucose et acide gallique.. | Acide pyrogallique et acide carbonique. |
| Acide tannique de la racine d'écorce de grenadier.... | Glucose et acide ellagique.. | Acide gallique (Rembold). |
| Acide cafétannique.. ..... | Glucose et acide caféique.. | Acide protocatéchique et acide acétique. |
| Acide quinotannique...... | Glucose et rouge quinique. | |
| Acide quinovatannique.... | Glucose et rouge quinovique | |
| Acide filixtannique....... | Glucose et rouge filicique. | Acide protocatéchique et phloroglucine. |
| Acide ratanhiatannique.... | Glucose et rouge ratanhique. | |
| Quercitrine............. | Glucose et quercétine..... | |
| Rutine................. | Glucose et quercétine..... | |
| | Maclurine...., Lutéoline...., Scoparine...., Catéchine...., Rouge de châtaignes.... se dédoublent en | Acide protocatéchique et phloroglucine. |

Les acides tanniques sont-ils de véritables glucosides? Cette question ne comporte pas une solution certaine. Il est vrai que les acides tanniques donnent du sucre par l'ébullition avec l'acide sulfurique. Mais la nature exacte de ce sucre, qui paraît être de la glucose, n'a pu être établie en raison des difficultés qu'on éprouve à le purifier. D'un autre côté, les propriétés des acides tanniques, tous amorphes, s'écartent de celles des véritables glucosides, corps cristallisés et se dédoublant beaucoup plus facilement que les tannins en glucose cristallisé. On pourrait admettre

que les acides tanniques sont des combinaisons de la dextrine ou de la gomme, et ne donnent du sucre que secondairement par la transformation de la dextrine, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. Quelques-uns des corps considérés jusqu'ici comme glucosides pourraient être dérivés de la mannite.

On pourrait partager toutes ces matières en divers groupes, savoir :

I. *Glucosides*. — Donnent de la glucose en se dédoublant. Ce dédoublement est provoqué par les acides minéraux et aussi par certains ferments. Divers cas peuvent se présenter.

*a*. La glucose et le second produit du dédoublement s'unissent en une seule molécule :

Arbutine, hélicine, rubérythrine, salicine.

*b*. Il se forme plusieurs molécules de glucose :

Daphnine, esculine, jalappine, scammonine, elléborine, turpétine.

*c*. Il se forme une molécule de glucose et deux molécules d'autres combinaisons :

Populine, benzohélicine, gratioline (?), bryonine (?), ononine (?).

II. *Phloroglucides*. — La matière sucrée provenant du dédoublement est de la phloroglucine. Ce dédoublement est effectué par les alcalis caustiques et les acides minéraux concentrés :

Phlorétine, quercétine, maclurine, lutéoline, catéchine, acide filicique.

III. *Phloroglucosides*. — Se dédoublent en deux matières sucrées, la glucose et la phloroglucine. La glucose se sépare par l'action des acides minéraux étendus ; la phloroglucide, mise en liberté, se dédouble par l'action des alcalis :

Phloridzine, quercitrine, robinine, rutine.

IV. *Gummides*. — Donnent de la glucose par l'action prolongée des acides :

Acide tannique (?), acide carminique (?).

V. *Mannides*. — Le produit du dédoublement est un dérivé de la mannite :

Quinovine, acide cafétannique (?).

VI. *Glucosides azotées :*

Amygdaline, solanine, indican, chitine.

L'auteur présente ensuite quelques considérations sur la phloroglucine, le morin, la maclurine, la quercitrine et ses produits de décomposition.

*Phloroglucine.* — On peut l'envisager, avec M. Wurtz, comme un alcool triatomique de la forme $\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$. Lorsqu'on la chauffe avec les hydracides, elle perd de l'eau et se convertit en un corps analogue à l'alcool diglycérique de M. Lourenço :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Alcool diglycérique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ C^6H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Diphloroglucine.}}$$

La phloroglucine donne un bromure, $\left.\begin{matrix} C^6\,Br^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$; elle forme aussi des produits de substitution renfermant des radicaux d'acides; elle existe comme éther composé dans l'acide filicique; elle donne une amide qui correspond à la glycéramine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ O^2 \end{matrix}}_{\text{Glycéramine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ C^6H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ O^2 \end{matrix}}_{\text{Phloramine.}}$$

*Morin.* — Ce corps présente des rapports étroits avec la phloroglucine. Il se convertit en phloroglucine, sans autre produit accessoire, lorsqu'on le traite par l'hydrogène naissant ou par la potasse caustique. Sa molécule renferme $C^{12}H^{10}O^6$, et perd $H^2O$ par l'action d'une forte chaleur. On peut l'envisager comme une diphloroglucine renfermant dans le radical 1 atome d'hydroxyle à la place de 1 atome d'hydrogène :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ C^6H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Diphloroglucine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^2.OH \\ C^6H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Hydrate morinique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^2.OH \\ C^6H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Anhydride morinique.}}$$

La *paradatiscétine*, décrite par M. Kraut comme alphaquercétine, est un produit de décomposition de la quercétine. Elle cristallise en aiguilles jaunes brillantes. Sa composition empirique est exprimée par la formule $C^{15}H^{10}O^{6}$, qui est la même que celle de la datiscétine. Fondue avec la potasse caustique, elle ne donne que de la phloroglucine. Si l'on double sa formule, on peut l'envisager comme formée par la condensation de 2 molécules de morin avec une molécule de phloroglucine :

$$\underbrace{2\,C^{12}H^{8}O^{5}}_{\text{Morin.}} + \underbrace{C^{6}H^{6}O^{3}}_{\text{Phloroglucine.}} - H^{2}O = \underbrace{C^{30}H^{20}O^{12}}_{\text{Paradatiscétine (dimorin-phloroglucine).}}$$

La *quercétine* a été envisagée par MM. Hlasiwetz et Pfaundler comme une combinaison du morin. En se dédoublant sous l'influence de la potasse, elle donne, indépendamment de la paradatiscétine, deux autres produits, savoir : *l'acide quercétique* $C^{15}H^{10}O^{7}$ et *l'acide quercimérique* $C^{8}H^{6}O^{5}$. Tous deux sont des produits d'une réaction intermédiaire, le produit final étant l'acide protocatéchique.

Les équations suivantes expriment les relations de la quercétine avec le morin et l'acide quercétique, et ses produits d'oxydation :

$$(1)\quad \underbrace{C^{15}H^{10}O^{7}}_{\text{Acide quercétique.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{6}}_{\text{Morin.}} = \underbrace{C^{27}H^{18}O^{12}}_{\text{Quercétine.}} + H^{2}O$$

$$(2)\quad \underbrace{C^{15}H^{10}O^{7}}_{\text{Acide quercétique.}} + H^{2}O + O = \underbrace{C^{8}H^{6}O^{5}}_{\text{Acide quercimérique.}} + \underbrace{C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide protocatéchique.}}$$

$$(3)\quad \underbrace{C^{8}H^{6}O^{5}}_{\text{Acide quercimérique.}} + O = \underbrace{C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide protocatéchique.}} + CO^{2}$$

En raison de son mode de dédoublement, l'acide quercimérique est envisagé par l'auteur comme renfermant le radical de l'acide protocatéchique uni à du carbonyle. Ce serait l'acide car-

bonyl-protocatéchique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^3O^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Acide protocatéchique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^3O^3.CO \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Acide quercimérique.}}$$

L'acide quercétique reçoit la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3O.CO \\ C^7H^5 \\ H.HO \end{matrix}\right\} O^4 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^7H^3O \\ C^7H^5 \\ CO \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^5$$

*Catéchine.* — Les nombreuses analyses de ce corps s'accordent avec la formule $C^{19}H^{18}O^8$. M. Grabowski a prouvé que la catéchine donne de la phloroglucine lorsqu'on la fait bouillir avec la potasse caustique. L'auteur exprime sa constitution par la formule

$$\left.\begin{matrix} 2\,C^6H^3 \\ C^7H^5 \\ H^7 \end{matrix}\right\} O^8$$

*Maclurine.* — L'auteur représente la composition de ce corps par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ C^7H^3O \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5$$

et interprète par l'équation suivante son dédoublement sous l'influence de la potasse, en acide protocatéchique et en phloroglucine :

$$\underbrace{C^{13}H^{10}O^6}_{\text{Maclurine.}} + H^2O = \underbrace{C^7H^6O^4}_{\text{Acide protocatéchique.}} + \underbrace{C^6H^6O^3}_{\text{Phloroglucine.}}$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la maclurine donne de la phloroglucine. Lorsqu'on emploie le zinc et l'acide sulfurique, il se forme en même temps un corps incolore et cristallisé $C^{14}H^{10}O^5$, qui a reçu le nom de *machromine.* Lorsqu'on emploie l'amalgame de sodium, il se forme une substance amorphe

dont la composition peut être exprimée par la formule $C^{14}H^{12}O^{5}$. La formation de la machromine peut être interprétée à l'aide de l'équation suivante :

$$2\left[\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ C^7H^3O \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5\right] + H^4 = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3\right]}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^3 \\ C^7H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Machromine.}} + H^2O$$

*Lutéoline.* — M. Rochleder a prouvé que la lutéoline donne, par l'action de la potasse, les mêmes produits de dédoublement que la maclurine, savoir : l'acide protocatéchique et la phloroglucine. On peut l'envisager comme un produit de condensation de maclurine et d'acide protocatéchique, et exprimer par les formules suivantes ses rapports de composition avec la maclurine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^7H^3O \\ C^6H^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5}_{\text{Maclurine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} 2\,C^7H^3O \\ C^6H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Lutéoline.}}$$

*Phlobaphène.* — On a désigné sous ce nom une substance d'un brun rouge amorphe qui est contenue dans l'écorce des arbres, et qui est la cause de la coloration et de certaines autres propriétés de cette écorce. Elle se dissout dans les alcalis étendus, et est précipitée de cette solution par les acides en flocons bruns-rouges. Elle se dissout aussi dans l'alcool, et l'eau la précipite de cette solution. MM. Stähelin et Hofstetter ont retiré cette substance des écorces du pin, du platane, du quinquina et du bouleau. Les formules $C^{10}H^{8}O^{4}$ pour le phlobaphène sec, et $C^{10}H^{8}O^{4} + \frac{1}{2}H^{2}O$ pour le phlobaphène hydraté sont l'expression des analyses qui ont été faites de ces substances. Le phlobaphène quinique et celui du *Pinus silvestris*, extraits à l'aide de l'ammoniaque étendue et précipités par l'acide chlorhydrique, donnent de l'acide protocatéchique lorsqu'on les fond avec la potasse caustique.

Quant aux phlobaphènes que l'on peut extraire des racines de fougère, de ratanhia, de châtaignier, ils donnent par l'oxydation avec la potasse fondante, non-seulement de l'acide protocatéchique, mais encore de la phloroglucine.

Ces expériences établissent une relation entre les phlobaphènes et les substances cristallisées dont il a été question plus haut et qui donnent ainsi de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

L'auteur s'est efforcé de donner une preuve expérimentale de ces relations, en transformant la maclurine en un produit analogue aux phlobaphènes. Cette transformation s'accomplit par l'action de l'acide sulfurique, à la température de 170 à 190 degrés. Le produit est une subtance brune soluble dans l'ammoniaque. Toutefois elle ne donne ni acide protocatéchique ni phloroglucine par l'action de la potasse fondante.

---

**Recherches sur l'indium; par M. Cl. Winkler** (1).

I. État naturel de l'indium. — L'indium est probablement un satellite habituel du zinc dans la blende. On ne connaît pas encore de minéral dans lequel l'indium soit contenu en quantité un peu notable; jusqu'à présent on n'a constaté sa présence que dans la blende de Freiberg et dans la blende noire de Breinteinbrunn, ou *Christophite*, qui en contient 0,0062 p. 100. La blende renferme évidemment l'indium à l'état de sulfure; il est difficile de déterminer à quel état ce métal existe dans les échantillons de wolfram où M. Hoppe-Seyler a constaté sa présence.

II. Extraction de l'indium. — L'extraction de l'indium de la

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 273 (1867, n° 21).

MM. Reich et Richter, en examinant au spectroscope des produits retirés de la blende de Freiberg, y constatèrent, en 1863 (*Journal für praktische Chemie*, t. XCIX, p. 441), la présence d'un nouvel élément caractérisé par deux raies brillantes, dont l'une dans l'indigo; ils donnèrent en conséquence au nouveau métal le nom d'*indium* pour rappeler sa propriété spectrale. C'est avec le précipité ammoniacal obtenu avec la solution chlorhydrique de la blende grillée qu'ils observèrent ces deux nouvelles raies, élevant ainsi à quatre le nombre des éléments découverts en quelques années par la méthode devenue célèbre de MM. Kirchhoff et Bunsen. Ils ne tardèrent pas à isoler le nouveau métal : voici, en peu de mots, la marche qu'ils ont suivie. La blende grillée, ou le zinc qui en provient, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique et le chlorure de zinc soumis à la distillation; on fait digérer ce chlorure avec un peu d'eau pour en dissoudre une partie; le résidu acide est dissous dans l'eau et la solution est additionnée d'acide azotique, puis sursaturée d'ammoniaque : le précipité ainsi obtenu, redis-

blende elle-même est une opération longue et ingrate. Le minerai réduit en poudre est soumis à un grillage complet au rouge sombre; le produit du grillage renferme beaucoup de sulfate de zinc, presque tout l'indium à l'état de sulfate, mais fort peu d'autres sels métalliques solubles. En lessivant ce produit on obtient une liqueur claire légèrement ferrugineuse, qui, mise en présence du zinc, laisse déposer à l'état métallique l'indium qu'elle renferme, en même temps que le cuivre, le cadmium, etc. Le résidu du lavage ne renferme plus que de faibles traces d'indium. Ce serait là évidemment la méthode la plus avantageuse si l'on voulait opérer en grand; mais dans les conditions ordinaires il vaut mieux opérer sur le zinc de Freiberg lui-même. On attaque celui-ci par de l'acide sulfurique étendu, en quantité insuffisante pour le dissoudre en totalité; après plusieurs semaines de contact, ou par une ébullition avec le zinc en excès, on obtient un résidu métallique spongieux qui s'élève généralement à 2 p. 100 du poids du zinc employé et qui renferme du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'arsenic et de l'indium ; l'indium lui-même forme 2 à 2,5 pour 100 de ce dépôt. Ainsi 10 kilogrammes de zinc ont fourni à l'auteur 208 grammes de résidu métallique renfermant $4^{gr},312$ d'indium.

Voici les méthodes auxquelles s'est arrêté l'auteur pour isoler l'indium de ce dépôt métallique obtenu dans les deux cas.

Le dépôt est mélangé avec de l'acide sulfurique concentré en

---

sous dans l'acide acétique et traité par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure d'indium impur.

Dans cette première Note, les auteurs ont décrit les propriétés saillantes du nouveau métal et ses principales combinaisons. C'est un métal brillant, mou et ductile, inaltérable à l'air et dans l'eau, d'une densité moyenne de 7,2. Il présente à peu près la fusibilité du plomb. Attaquable par les acides, il donne des sels difficilement cristallisables, un oxyde indécomposable par la chaleur, un chlorure volatil et cristallisable. L'équivalent assigné primitivement à l'indium est 37,2.

Ce métal paraît exister dans la plupart des blendes. M. Hoppe Seyler l'a découvert dans certains échantillons de wolfram, où il accompagne également des traces de zinc.

Le travail de M. Winkler, que nous publions aujourd'hui, est une monographie de l'indium, où se rencontrent un certain nombre de faits nouveaux qui jettent quelque jour sur l'histoire de ce nouveau métal; c'est à l'occasion de ce travail que nous avons cru devoir rappeler les recherches premières de MM. Reich et Richter.

une bouillie qui s'échauffe assez pour volatiliser l'excès d'acide, laissant une masse pulvérulente grise qui, après une légère calcination dans un creuset, devient tout à fait blanche. En reprenant ensuite par l'eau, on dissout tous les sulfates, excepté le sulfate de plomb. En précipitant la liqueur filtrée par l'ammoniaque en excès, comme l'avaient déjà indiqué MM. Reich et Richter, on obtient un précipité d'hydrate d'indium ferrugineux, retenant encore des traces de cadmium et de zinc. On redissout ce précipité dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide sulfureux pour ramener le fer au minimum d'oxydation, et on fait digérer la solution avec du carbonate barytique qui précipite en totalité l'indium après un contact suffisant ; il est nécessaire de répéter plusieurs fois cette opération pour débarrasser l'indium de tout le fer qu'il retient énergiquement.

On peut aussi additionner la solution chlorhydrique d'une quantité équivalente de chlorure de sodium pur, évaporer à sec au bain-marie, reprendre la masse saline neutre par de l'eau et traiter la solution par l'hydrogène sulfuré, qui, dans ce cas, précipite une bonne partie de l'indium. On évapore de nouveau à siccité la liqueur filtrée, on reprend par l'eau et on traite une seconde fois par l'hydrogène sulfuré, qui occasionne une nouvelle précipitation de sulfure d'indium ; en répétant cette opération trois ou quatre fois, on enlève la presque totalité de l'indium à la masse saline. Mais dans ce cas encore il est difficile d'obtenir de l'indium parfaitement exempt de fer.

Pour isoler l'indium métallique de son oxyde (si l'on a affaire au sulfure, il faut le transformer en oxyde), il ne convient pas d'employer le flux noir, car la température nécessaire pour la réduction peut occasionner des pertes d'indium par volatilisation. Il vaut mieux opérer cette réduction par l'hydrogène, qui, il est vrai, occasionne aussi des pertes d'indium, mais beaucoup plus faibles. Dans cette réduction, comme l'avaient déjà remarqué MM. Reich et Richter, l'hydrogène en excès qui a passé sur l'oxyde d'indium brûle avec une flamme bleue, et cette propriété persiste même lorsque le gaz a passé à travers de l'acide sulfurique ; elle ne se perd que lorsqu'on abandonne sur l'eau pendant quelques heures une cloche remplie de cet hydrogène ; les parois de la cloche se

recouvrent alors de pellicules d'indium. L'auteur ne pense pas que ces propriétés soient dues à une combinaison d'hydrogène et d'indium. L'indium réduit à l'aide de l'hydrogène se présente sous forme d'une foule de petits globules qu'on réunit par fusion sous une couche de cyanure de potassium.

Si l'on opère sur des quantités notables d'oxyde d'indium, il vaut mieux mélanger celui-ci avec des morceaux de sodium et chauffer ce mélange dans un creuset de porcelaine sous une couche de sel marin bien sec; ce creuset étant disposé dans un creuset d'argile, on en élève peu à peu la température jusqu'au rouge sombre; en cassant le creuset on y trouve un culot métallique formé par un alliage d'indium et de sodium. On le débarrasse du sodium en le réduisant en morceaux que l'on traite par l'eau, puis, quand tout dégagement d'hydrogène a cessé, on lave les fragments à l'alcool, puis à l'éther, pour qu'on puisse les sécher plus rapidement. Finalement on fond ces fragments avec du cyanure de potassium. Le culot que l'on obtient alors ne décompose plus l'eau; mais il contient encore un peu de sodium qu'on enlève de la manière suivante : on fond dans un creuset de platine une petite quantité de carbonate de soude, dans lequel on introduit l'indium par fragments de 2 grammes environ après les avoir échauffés dans la flamme de la lampe ; il fond aussitôt en tournoyant dans le carbonate fondu et en émettant des vapeurs de sodium qui s'enflamment; après quelque temps, la surface se recouvre d'écailles d'oxyde d'indium ; à ce moment on arrête l'opération, car le métal est exempt de sodium et tout à fait pur.

La réduction du chlorure d'indium par le sodium est si énergique, qu'elle est accompagnée d'une explosion violente; aussi l'auteur a-t-il renoncé à employer ce procédé.

III. Propriétés de l'indium. — Les propriétés de ce métal ont été en grande partie décrites par MM. Reich et Richter. On ne remarque dans l'indium aucune tendance à la cristallisation. Sa densité à 16°,8 est égale à 7,421. Il fond à 176 degrés, mais est moins volatil que le zinc et le cadmium; l'auteur n'a pas pu le distiller dans une atmosphère d'hydrogène. Les métaux dont il se rapproche le plus sont le zinc et le cadmium; mais il est plus électronégatif, aussi est-il précipité par eux à l'état métallique.

La position des raies spectrales qui caractérisent l'indium a déjà été déterminée par MM. Reich et Richter; la première, la plus brillante, est plus refrangible que Sr$\gamma$; l'autre, moins brillante, est située dans le voisinage de K$\beta$. M. Winkler en décrit encore deux autres dans le bleu, mais beaucoup moins intenses.

L'indium se dissout dans les acides minéraux, à la manière du thallium. L'acide acétique est sans action sur lui, ainsi que la potasse concentrée et bouillante.

IV. Équivalent de l'indium. — MM. Reich et Richter ont fixé primitivement cet équivalent à 37,2, tandis que l'auteur avait trouvé le nombre 35,8. De nouvelles déterminations l'ont conduit à adopter le nombre 37,8. Une des méthodes qu'il a employées consiste à déterminer la quantité d'or mise en liberté par l'action de l'indium métallique sur le chloro-aurate de sodium bien pur. Comme vérification il a dissous une quantité pesée d'indium dans de l'acide nitrique et a déterminé le poids d'oxyde d'indium obtenu par la calcination de l'azotate.

V. Combinaisons de l'indium. — Sous-oxyde. — L'indium forme un sous-oxyde que l'on obtient par une réduction incomplète de l'oxyde par l'hydrogène. Si l'on opère cette réduction en plaçant l'ampoule dans un bain de paraffine, on peut suivre les phases de la réduction. Vers 190 degrés, l'oxyde d'indium devient vert ou bleu-verdâtre, en même temps qu'il se forme de l'eau; à 220-230 degrés, l'oxyde devient gris, et vers 300 degrés il reste une masse noire, en même temps que la formation de l'eau cesse pour ne recommencer qu'à une température notablement plus élevée. La masse noire ainsi obtenue renferme des globules métalliques. Séparée de ces globules, la poudre noire légère constitue le sous-oxyde d'indium. Elle est pyrophorique à chaud, et se transforme en oxyde par la combustion. La composition de ce sous-oxyde est exprimée par la formule $In^2O$. Les phases intermédiaires par lesquelles passe l'oxyde en se réduisant sont peut-être des combinaisons d'oxyde et de sous-oxyde. Ainsi le produit vert obtenu à 190 degrés renferme $In^7O^6 = 5InO + In^2O$; le produit gris formé vers 230 degrés a pour composition $In^6O^5 = 4InO + In^2O$. Mais il est aussi possible que ces résultats analytiques ne soient que fortuits et que ces colorations intermédiaires soient dues à la présence d'un peu de fer.

**Oxyde d'indium.** — Lorsqu'on le porte à une température un peu supérieure à celle de son point de fusion, l'indium conserve son aspect métallique; si l'on chauffe plus fort, il s'y forme une pellicule grise de sous-oxyde. Cette pellicule, en passant par les différentes nuances du spectre, devient finalement jaune. Chauffé brusquement au rouge, l'indium brûle avec une flamme violette et des fumées brunes d'oxyde.

L'oxyde d'indium obtenu par la calcination de l'hydrate se présente sous divers aspects, suivant les circonstances dans lesquelles s'est précipité l'hydrate; il est tantôt jaune pâle, friable, mat et opaque, tantôt corné, translucide et d'un jaune de miel. L'oxyde tout à fait pur est d'un jaune très-pâle, et l'auteur pense que chaque fois qu'il est plus ou moins foncé, cette coloration est due à la présence d'un peu de fer. Quand on chauffe l'oxyde d'indium, sa couleur se fonce à mesure que la température s'élève, pour devenir brune dans le voisinage du rouge; par le refroidissement, il reprend sa couleur normale.

L'oxyde d'indium paraît être infusible et fixe. Il renferme 82,53 p. 100 d'indium et 17,47 d'oxygène (l'expérience a donné pour l'indium 82,54, 82,55 et 82,59). Le charbon, l'hydrogène et le sodium réduisent l'oxyde à l'état métallique. C'est un oxyde puissant qui s'unit aux acides concentrés, avec élévation de température, même après avoir été fortement calciné, ce qui le distingue de l'alumine avec laquelle on pourrait quelquefois le confondre.

Les sels d'indium sont en général solubles et difficilement cristallisables; leur saveur est métallique et désagréable; ils sont incolores. Voici les caractères chimiques de leurs solutions :

*Ammoniaque :* précipité blanc, insoluble dans un excès; l'acide tartrique empêche cette précipitation.

*Potasse* et *soude :* précipité blanc soluble dans un excès, mais se séparant bientôt de la solution.

*Carbonate d'ammoniaque :* précipité gélatineux, blanc, soluble dans un excès de réactif et se séparant de nouveau par l'ébullition.

*Carbonate de soude* : précipité insoluble dans un excès.

*Carbonate de baryte :* précipitation complète de l'indium à l'état de carbonate ou d'oxyde.

*Phosphate de soude :* précipité gélatineux blanc, soluble momentanément dans la potasse.

*Hydrogène sulfuré :* précipité jaune ou blanc de sulfure d'indium; la précipitation est complète dans les liqueurs alcalines, partielle dans les solutions neutres ou peu acides, nulle dans les solutions très-acides; en présence de l'acide acétique, la précipitation est complète.

*Sulfure ammonique :* précipité blanc volumineux.

*Acide oxalique :* précipité cristallin dans les solutions neutres et concentrées.

*Cyanure jaune :* précipité blanc; *cyanure rouge* et *sulfocyanate :* rien. — *Noix de galle :* rien; *chromate neutre :* précipité jaune; *bichromate :* rien.

**Hydrate d'indium.** — Le précipité blanc produit par l'ammoniaque dans les solutions d'indium est de l'hydrate d'indium.

Si la précipitation a lieu à froid, le précipité est gélatineux comme l'alumine. Il donne par la calcination un oxyde dur et translucide. A l'ébullition, le précipité est dense et se dépose facilement. Il donne par la calcination un oxyde pulvérulent et opaque. Séché à l'air, cet hydrate renferme $5\,InO, 6\,HO$; mais lorsqu'il est séché à 100 degrés, sa composition est exprimée par la formule $InO, HO$.

Sels d'indium. — **Sulfate.** — Ce sel a déjà été mentionné par MM. Reich et Richter, qui ont constaté qu'il ne forme pas d'alun. L'indium se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'hydrogène; si l'acide est tout à fait concentré, il s'y dépose de petits cristaux opaques blancs qui ne se forment plus lorsqu'on reprend ce sel par l'eau et lorsqu'on évapore la solution; c'est probablement du sulfate anhydre. Si l'on chasse l'excès d'acide, il reste une masse saline blanche soluble dans l'eau. Si l'on concentre cette solution, elle laisse un résidu sirupeux incristallisable qui devient gommeux par une dessiccation complète. Cette masse gommeuse renferme $SO^4 In + 3\,HO$. L'eau se dégage à 300 degrés. Le sulfate d'indium se décompose au rouge en laissant un résidu d'oxyde pur.

**Azotate d'indium.** — L'indium se dissout lentement dans

l'acide azotique étendu, tumultueusement dans l'acide concentré. Cette solution acide laisse déposer, par la concentration, des prismes ou des aiguilles réunis en faisceaux. Une solution neutre de ce sel cristallise difficilement. Desséchée dans le vide, elle abandonne de petites lamelles déliquescentes qui ont pour composition $AzO^6In + 3HO$. Exposés longtemps à 100 degrés, ces cristaux perdent deux équivalents d'eau; le troisième ne se dégage que par une faible calcination, qui chasse en même temps une partie de l'acide pour laisser un *sel basique* insoluble dans l'eau. Une calcination plus forte donne de l'oxyde d'indium pur.

**Oxalate d'indium.** — Lorsqu'on mélange des solutions neutres et concentrées d'indium et d'acide oxalique ou d'oxalate ammonique, l'oxalate d'indium se dépose peu à peu en poudre cristalline blanche; cette précipitation est toujours incomplète. L'oxalate d'indium est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; par le refroidissement, le sel se dépose en petits cristaux transparents et brillants. Chauffé légèrement, il donne de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et laisse un résidu noir velouté de sous-oxyde d'indium. L'oxalate d'indium renferme $C^2O^4In + 2HO$.

**Sulfure d'indium.** — L'indium et le soufre ne se combinent directement que dans le voisinage du rouge. Le sulfure ainsi obtenu paraît infusible et tout à fait fixe. On l'obtient cristallisé en chauffant pendant quelque temps au rouge un mélange de soufre, d'oxyde d'indium et de carbonate de soude, et lavant le produit à l'eau bouillante; celle-ci laisse des écailles jaunes, brillantes, qui ont pour composition $InS$.

Par voie humide, le sulfure d'indium peut être obtenu dans diverses circonstances. Il prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré : 1° sur une solution acétique d'indium : la précipitation est complète, même en présence d'un grand excès d'acide acétique; 2° sur une solution neutre ou peu acide d'un sel minéral d'indium : la précipitation n'est que partielle, mais elle est d'autant plus considérable que le sel est étendu de plus d'eau, laquelle diminue l'influence de l'acide en excès; 3° sur une solution d'un sel d'indium additionnée d'acide tartrique et d'ammoniaque : dans ce cas, la précipitation est complète; 4° sur une solution d'un

sel d'indium dans un excès de carbonate ammonique : dans ce cas, le précipité est d'un blanc de neige.

Le sulfure d'ammonium fait apparaître également un précipité blanc dans les mêmes circonstances : le précipité est jaune après la dessiccation ; le précipité blanc est peut-être un sulfhydrate d'indium.

Le sulfure d'indium obtenu par voie humide, à l'aide des sels minéraux de l'indium, ressemble au sulfure de cadmium ; une solution acétique le donne plus pâle. Traité par du sulfure d'ammonium il devient tout à fait blanc et se dissout en partie.

Le sulfure desséché est jaune ou brun ; quand on le chauffe il devient plus foncé, comme l'oxyde. Calciné à l'air, il brûle en laissant un résidu d'oxyde.

**Chlorure d'indium**, InCl. — Exposé dans une atmosphère de chlore, l'indium se recouvre d'une pellicule blanche. Chauffé doucement dans un courant de chlore, il se transforme brusquement en une masse brune qui émet des vapeurs blanches de chlorure d'indium ; cette masse brune est peut-être un sous-chlorure correspondant au sous-oxyde ; par une plus forte calcination, la masse brune brûle dans le chlore avec une lumière jaune verdâtre en donnant un sublimé cristallin blanc, volatil sans fondre ; si l'on opère cette sublimation au contact de l'air, il reste un résidu fixe, blanc, d'*oxychlorure d'indium* peu soluble.

Le chlorure d'indium est très-soluble dans l'eau. Sa solution cristallise difficilement ; elle perd de l'acide chlorhydrique par l'ébullition et se trouble par suite de la formation d'oxychlorure. Le chlorure d'indium paraît former des sels doubles cristallisables avec les chlorures alcalins.

Le brome et l'iode s'unissent aussi directement à l'indium.

---

### Anhydride chloreux et benzine; par M. L. Carius (1).

Le gaz chloreux pur est abondamment absorbé par la benzine. La liqueur jaune foncée perd bientôt l'odeur de l'anhydride chloreux, et laisse déposer, lorsqu'on fait évaporer l'excès de benzine

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 315 (nouvelle série, t. LXVII); septembre 1867.

de la *dichloroquinone* $C^6H^2Cl^2O^2$, en beaux cristaux jaunes.

Il est probable que le premier produit de l'action de l'anhydride chloreux sur la benzine est la dichlorohydroquinone $C^6H^4Cl^2O^2$, et que celle-ci, entrant en réaction avec un excès de benzine et d'anhydride chloreux, donne de la benzine chlorée et de la dichloroquinone.

La formation de la benzine chlorée a été constatée en effet dans cette réaction que l'auteur représente par les équations suivantes :

$$C^6H^6 + Cl^2O^3 = \underbrace{C^6H^4Cl^2O^2}_{\text{Dichlorohydro-quinone.}} + H^2O$$

$$2C^6H^6 + 2\underbrace{C^6H^4Cl^2O^2}_{\text{Dichlorohydro-quinone.}} + Cl^2O^3 = 2\underbrace{C^6H^5Cl}_{\text{Benzine monochlorée.}} + 2\underbrace{C^6H^2Cl^2O^2}_{\text{Dichloroquinone.}}$$

La dichloroquinone ainsi obtenue cristallise du sein de l'alcool en beaux prismes jaunes brillants ou en tables.

Ce corps s'altère très-rapidement par l'action de l'hydrate de potassium ou de baryum, même en solutions très-étendues. Sa solution dans la potasse laisse déposer des prismes rouges qui constituent une combinaison potassique de la dichlorohydroquinone $C^6H^4Cl^2O^2$ : celle-ci en est séparée par les acides. La dichlorohydroquinone est un des produits du dédoublement de la dichloroquinone sous l'influence des alcalis; ce dernier corps paraît se dédoubler en cette circonstance à la façon des aldéhydes aromatiques, savoir : en une substance de nature alcoolique, la dichlorohydroquinone, et en un acide.

---

**Sur la transformation des carbures d'hydrogène monobromés de la série $C^nH^{2n}$ en acétones; par M. E. Linnemann** (1).

L'auteur a constaté, il y a quelque temps, la transformation du propylène monochloré ou monobromé en acétone par l'action de l'acétate mercurique en présence d'un excès d'acide acétique et d'eau. La quantité d'acétone formée est très-petite : il se produit en même temps de l'acide acétique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 347 (nouvelle série, t. LXVII); septembre 1867.

Dans la présente Note il fait connaître la transformation de l'amylène bromé en propione $\mathrm{C}^5\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}$. D'après ses expériences, l'amylène bromé bout de 117 à 118 degrés et possède, à + 19 degrés, une densité de 1,22. Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange de 1 partie de ce corps avec 3,4 d'oxyde mercurique, 4 parties d'acide acétique et de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre à chaud l'acétate formé, on obtient une liqueur brune et un dépôt d'un brun jaunâtre dans lequel on aperçoit du mercure réduit. En soumettant le liquide à la distillation, on retire une petite quantité d'un liquide incolore mobile doué d'une odeur de fruits agréable, bouillant entre 90 et 100 degrés, incapable de se combiner avec le bisulfite de soude. La composition de ce corps répond à la formule $\mathrm{C}^5\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}$, qui est celle de la propione.

---

**Recherches sur quelques dérivés de l'acide cinnamique; par M. C. Glaser (1).**

L'acide cinnamique peut être envisagé comme l'acide phénylacrylique, et l'acide hydrocinnamique comme l'acide phénylpropionique. D'après l'auteur, leur constitution peut être exprimée par les formules :

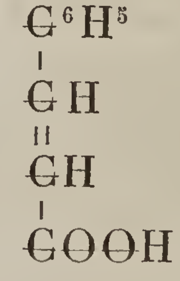
$$\begin{array}{ccc} \mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 & \qquad & \mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 \\ | & & | \\ \mathrm{CH}^2 & & \mathrm{CH}^2 \\ | & & | \\ \mathrm{C}= & & \mathrm{CH}^2 \\ | & & | \\ \mathrm{COOH} & & \mathrm{COOH} \end{array}$$

Acide cinnamique (2). — Acide hydrocinnamique.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 325 (nouvelle série t. LXVII); septembre 1867.

(2) M. Erlenmeyer a donné, pour l'acide cinnamique, la formule :



$$\begin{array}{c} \mathrm{C}^6\mathrm{H}^5 \\ | \\ \mathrm{CH} \\ \| \\ \mathrm{CH} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array}$$

Les formules de ce genre sont analogues aux formules graphiques d'abord employées par M. Kekulé, mais elles dispensent de peindre les

Dans son Mémoire, l'auteur décrit deux acides monobromocinnamiques, isomériques l'un avec l'autre. Pour les préparer, il commence par traiter l'acide cinnamique par le brome. Lorsqu'on l'expose sous une cloche, à la vapeur de ce corps simple, il en fixe deux atomes pour former de l'acide phényldibromopropionique :

$$\underbrace{\text{Є}^9\text{H}^8\text{Ө}^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{cinnamique (phé-}\\ \text{nylacrylique).}}} + \text{Br}^2 = \underbrace{\text{Є}^9\text{H}^8\text{Br}^2\text{Ө}^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{phényldibromo-}\\ \text{propionique.}}}$$

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de ce dernier corps par une solution alcoolique de potasse caustique, ajoutée par petites portions et en léger excès, on en sépare les éléments de l'acide bromhydrique. La réaction terminée, on ajoute de l'eau, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore à siccité au bain-marie. On reprend ensuite la masse saline par l'eau, et on ajoute de l'acide chlorhydrique, avec précaution, à la solution neutre, aussi longtemps qu'il s'en précipite des flocons blancs cristallins. Ceux-ci sont l'acide *α-monobromocinnamique*. On les sépare aussitôt qu'on voit apparaître de petites gouttes oléagineuses. Celles-ci, précipitées en dernier lieu par l'acide chlorhydrique, constituent l'acide *β-monobromocinnamique*.

*Acide α-monobromocinnamique*. — On purifie cet acide en le transformant dans le sel d'ammonium qui est peu soluble et qui cristallise facilement. L'acide chlorhydrique en sépare l'acide pur. Cristallisé du sein de l'eau bouillante, celui-ci forme de longues aiguilles quadrilatères, brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther renfermant de l'alcool, beaucoup moins solubles dans l'éther pur. Il fond entre 130 et 131 degrés et cristallise par le refroidissement en aiguilles. Chauffé avec précaution, il se distille en grande partie sans altération. Sa compo-

---

atomes. Je crois les avoir employées le premier dans des leçons professées au Collége de France, il y a quelques années. La douzième leçon sur l'atomicité des éléments, faite le 28 juin 1864, a été reproduite, avec tous ses développements, par le *Moniteur scientifique*, dans son numéro du 1er janvier 1866. Voir aussi mes *Leçons de Philosophie chimique*, 1864, p. 140, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 476 (1865).

sition est exprimée par la formule $C^9H^7BrO^2$. Il est capable de fixer deux atomes de brome pour former un acide solide, cristallisable en aiguilles quadrilatères, fusible à 132 degrés, et qui constitue sans doute l'acide phényltribromoacrylique.

L'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium et l'eau convertit l'acide α-bromocinnamique en acide hydrocinnamique :

$$C^9H^7BrO^2 + H^4 = C^9H^{10}O^2 + HBr.$$

*Acide β-monobromocinnamique.* — Cet acide, séparé d'abord sous forme oléagineuse, se prend bientôt en une masse solide. On le purifie par précipitation fractionnée. Son isomère se dépose avant lui lorsqu'on rend légèrement acide une solution neutre des deux acides.

Pur, l'acide β-monobromocinnamique constitue une poudre légère d'un blanc de neige, formée par des lamelles hexagonales. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante et se sépare de la solution en tables hexagonales volumineuses. La solution éthérée laisse déposer de gros prismes réguliers. Il est très-soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, la benzine. Il fond à 120 degrés et se solidifie par le refroidissement en prismes analogues à ceux que laisse déposer la solution éthérée. A une température plus élevée, il distille et se condense en gouttes oléagineuses qui se prennent par le refroidissement en aiguilles *identiques avec l'acide α-monobromocinnamique.*

Ces deux acides forment d'ailleurs des sels très-différents.

L'auteur interprète l'isomérie des deux acides monobromocinnamiques à l'aide des formules suivantes, dans lesquelles A marque une affinité libre :

| | | |
|---|---|---|
| $C^6H^5$ | $C^6H^5$ | $C^6H^5$ |
| \| | \| | \| |
| $C$-H-H | $C$-H-A | $C$-A-H |
| \| | \| | \| |
| $C$-Br-Br | $C$-A-Br | $C$-Br-A |
| \| | \| | \| |
| $COOH$ | $COOH$ | $COOH$ |
| Acide phényldibromopropionique. | Acide α-bromocinnamique. | Acide β-bromocinnamique (1). |

(1) Dans les formules des acides bromocinnamiques indiquées ci-dessus,

*Acide monobromophénylpropionique*, $C^9H^9BrO^2$. — Cet acide se forme par l'action du brome sur l'acide hydrocinnamique :

$$C^9H^{10}O^2 + Br^2 = C^9H^9BrO^2 + HBr.$$

Il se dépose de l'alcool faible en aiguilles aplaties, nacrées, assez semblables à l'acide benzoïque. Il se dissout abondamment dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, et cristallise sous forme d'aiguilles ou de prismes réguliers. Il se dissout aussi en petite quantité dans l'eau bouillante qui le laisse déposer en lamelles très-minces. Il fond à 136 degrés. Sous une pression d'environ 30 millimètres, il distille sans altération vers 250 degrés.

*Acide dibromophénylpropionique*, $C^9H^8Br^2O^2$. — L'acide obtenu par l'addition directe du brome à l'acide cinnamique est isomérique avec celui qui se forme par l'action du brome sur l'acide hydrocinnamique. L'acide bromé obtenu par ce dernier procédé ne cristallise pas. Il se dissout aisément dans l'alcool d'où l'eau le précipite en gouttes oléagineuses.

---

le brome est uni au même atome de carbone. Il occupe seulement une place différente dans l'espace. En un mot, l'auteur admet que l'acide bromé résultant de la soustraction de Br et de H des éléments de l'acide phényldibromopropionique est différent, suivant que l'un ou l'autre atome de brome est enlevé par l'un ou l'autre atome d'hydrogène, les deux atomes de brome étant d'ailleurs unis au même atome de carbone. Peut-être pourrait-on donner de cette isomérie une explication plus plausible en admettant pour l'acide phényldibromopropionique une formule où les deux atomes de brome soient unis à deux atomes de carbone différents :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C^6H^5$ | $C^6H^5$ | $C^6H^5$ | $C^6H^5$ |
| \| | \| | \| | \| |
| CH | CHBr | CBr | CH |
| \|\| | \| | \|\| | \|\| |
| CH | CHBr | CH | CBr |
| \| | \| | \| | \| |
| CO.OH | CO.OH | CO.OH | CO.OH |
| Acide cinnamique. (Formule de M. Erlenmeyer.) | Acide dibromophénylpropionique. | Acide $\alpha$-bromocinnamique. | Acide $\beta$-bromocinnamique. |

D'après ces formules, on conçoit très bien l'isomérie des acides bromocinnamiques, le brome étant uni dans chacun d'eux à un atome de carbone différent.

A. W.

Lorsqu'on fait réagir le brome à 160 degrés sur l'acide hydrocinnamique, on lui enlève de l'hydrogène et on le convertit en acide cinnamique :

$$C^9H^{10}O^2 + Br^2 = 2HBr + C^9H^8O^2.$$

---

**Transformation des bases ammoniacales en alcools monoatomiques ; par M. E. Linnemann (1).**

Cette transformation s'accomplit sous l'influence de l'acide nitreux, selon la réaction d'abord indiquée par M. Hofmann. Le procédé le plus convenable consiste à soumettre à l'ébullition les nitrites des bases ammoniacales. L'auteur prépare ces nitrites en mêlant en quantités équivalentes les chlorhydrates des bases ammoniacales et le nitrite d'argent, les substances étant sèches. Lorsqu'on soumet à l'ébullition les nitrites ainsi formés, il se dégage de l'azote et il se forme un alcool. Cette décomposition se fait facilement dans une liqueur acide. Pour la compléter, il est bon d'ajouter de temps en temps une petite quantité d'acide chlorhydrique. L'auteur a converti ainsi le nitrite d'éthylamine en alcool. Il a obtenu en outre dans cette réaction une petite quantité d'un liquide bouillant de 170 à 172 degrés. Ce corps a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $C^4H^{10}Az^2O$.

---

**Transformation de l'alcool éthylique en alcool propylique ; par M. A. Siersch (2).**

Conformément aux indications contenues dans la Note précédente, l'auteur a transformé l'alcool ordinaire en cyanure d'éthyle par distillation de l'éthylsulfate de potassium avec le cyanure. Le cyanure d'éthyle, bouillant entre 96 et 97 degrés, a été converti en propylamine par l'hydrogène naissant, selon le procédé de M. Mendius. Pour réaliser cette transformation, l'auteur met le cyanure d'éthyle en contact avec du zinc et de l'acide chlorhy-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 129 (nouvelle série, t. LXVIII); novembre 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 137 (nouvelle série, t. LXVIII); novembre 1867.

drique et dirige le gaz hydrogène qui se dégage (et qui entraîne du cyanure d'éthyle) dans un récipient surmonté d'un long tube vertical rempli de zinc granulé, sur lequel il fait couler une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Il retire la propylamine de la solution zincique en précipitant le zinc par le carbonate de soude, évaporant la liqueur pour faire cristalliser la plus grande partie du chlorure de sodium, et reprenant l'eau mère par l'alcool qui dissout le chlorhydrate de propylamine. La base elle-même a été séparée à l'aide de la potasse.

Le nitrite de propylamine décomposé par l'ébullition donne un alcool qui bout entre 83 et 85 degrés, lorsqu'il est complétement déshydraté : c'est l'alcool *isopropylique*, $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$. Sa densité, à 16°,5, a été trouvée égale à 0,7915. L'auteur l'a converti en iodure d'isopropyle $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$, bouillant entre 89 et 90 degrés et possédant, à 15°,5, une densité de 1,715.

---

**Faits pour servir à l'histoire du cérium; par M. Wöhler (1).**

*Cérium métallique.* — On l'a obtenu sous forme de globules à l'aide du procédé suivant : une solution d'oxyde brun de cérium dans l'acide chlorhydrique a été mélangée avec une quantité équivalente de chlorure de potassium et de chlorure d'ammonium, et le tout a été évaporé à siccité. La masse a été chauffée ensuite dans un creuset de platine, jusqu'à volatilisation complète du chlorure d'ammonium en fusion. La masse fondue a été coulée, pulvérisée grossièrement, mélangée, encore chaude, avec des fragments de sodium et introduite dans un creuset de terre préalablement chauffé au rouge. La masse étant entrée de nouveau en fusion et l'excès de sodium s'étant volatilisé, on a enlevé le creuset du feu. La masse gris foncé qu'il renfermait était remplie de petits globules métalliques qu'on a pu trier en partie. L'eau froide ajoutée en grande quantité a laissé le reste.

Dans un second essai on a déposé un gros morceau de sodium dans un creuset rougi au feu et dont le fond était couvert de chlorure de potassium, puis on a ajouté la masse de chlorure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 251 (nouvelle série, t. LXVIII); novembre 1866.

grossièrement pulvérisée. On a obtenu ainsi une plus forte proportion de globules métalliques, dont quelques-uns pesaient de 50 à 60 milligrammes. Ces globules métalliques paraissent consister principalement en cérium. La couleur de ce métal est intermédiaire entre celle du fer et celle du plomb. Il prend de l'éclat lorsqu'on le polit. Il est malléable. Réduit en lames, il se laisse couper presque aussi facilement que le plomb. Sa densité est d'environ 5,5 à 12 degrés. Exposé à l'air, il perd peu à peu son éclat et commence par prendre une légère teinte bleue. Il décompose faiblement l'eau à 100 degrés. L'acide chlorhydrique le dissout énergiquement. L'acide nitrique concentré le convertit en oxyde brun clair; l'acide étendu le dissout. Par l'évaporation, il reste un sel blanc qui laisse, après calcination, un oxyde d'un brun clair, insoluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré dissout cet oxyde lentement en formant une solution jaune qui montre les réactions des sels cériques. L'acide chlorhydrique dissout cet oxyde avec dégagement de chlore en formant une solution incolore.

Lorsqu'on chauffe un globule de cérium au chalumeau au rouge obscur, le métal s'enflamme et brûle vivement en formant de l'oxyde brun. Mais lorsqu'on le porte subitement à une température très-élevée, il brûle avec explosion en lançant des étincelles éblouissantes. Le cérium pulvérulent peut s'enflammer au-dessous de 100 degrés.

*Oxychlorure céreux*, $\mathrm{Ce\,Cl} + 2\,\mathrm{Ce\,O}$. — Lorsqu'on traite par l'eau la masse saline qui renferme les globules de cérium, il se dégage un gaz hydrogène fétide et il se dépose une poudre brillante d'un pourpre foncé, qu'il est très-facile d'isoler par lavage et décantation. L'acide chlorhydrique étendu en extrait une petite quantité de métal pulvérulent et d'oxyde. Ce corps est un oxychlorure céreux. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque à peine. L'acide nitrique concentré le dissout en formant une solution incolore.

**Sur la constitution des acides organiques à trois atomes de carbone; par M. H. Wichelhaus** (*Fin*) (1).

*Réduction de l'acide carbacétoxylique en acide pyruvique.* — L'acide iodhydrique distillé n'agit sur l'acide carbacétoxylique qu'à 200 degrés. Il se sépare de l'iode et il ne se dégage aucun gaz. L'acide formé par cette réduction forme un sel d'argent qui cristallise difficilement. Neutralisé par la baryte, il donne à la fois un précipité jaunâtre et un sel de baryum soluble et sirupeux après l'évaporation. Ce sel de baryum offre les caractères et la composition du pyruvate. Ainsi l'acide carbacétoxylique se réduit en acide pyruvique comme l'acide paralactique se réduit en acide propionique, fait qui confirme l'hypothèse énoncée sur la constitution de ces acides dans le précédent Mémoire (2).

*Relation de parenté entre les acides α-chloropropionique, iodopropionique (provenant de l'acide glycérique) et paralactique.* — Pour fixer le caractère de l'acide iodopropionique obtenu à l'aide de l'acide glycérique, on a préparé un acide iodopropionique (α-iodopropionique) avec l'acide lactique.

Pour cela, on traite cet acide par l'iodure de phosphore et on épuise la masse épaisse par l'éther. On obtient ainsi un acide iodé sirupeux et fort différent de l'acide β-iodopropionique provenant de l'acide glycérique et qui cristallise avec tant de facilité. Cet acide β-iodopropionique peut être transformé facilement en acide β-cyanopropionique. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec l'oxyde d'argent et l'eau, on obtient du lactate d'argent $C^3H^5AgO^3$. Ce dernier ayant été converti en sel de zinc, on a obtenu d'abord une cristallisation abondante de lactate ordinaire, et les eaux mères ont donné au bout de quelques semaines des croûtes de paralactate. L'auteur considère ce dernier acide comme le produit direct de la transformation de l'acide β-iodopropionique, l'acide lactique ordinaire n'étant formé que secondairement, par suite d'une longue ébullition avec l'oxyde d'argent.

*Addition du brome à l'acide acrylique.* — L'acide acrylique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 351 (nouvelle série, t. LXVIII); décembre 1867.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 490.

en solution aqueuse, fixe deux atomes de brome pour se convertir en acide dibromopropionique. Ce dernier se dépose en croûtes cristallines, mais il se résinifie à la longue. Par l'ébullition avec la baryte caustique, on ne parvient à lui enlever qu'une partie du brome. Le reste n'est éliminé que par une ébullition prolongée avec l'oxyde d'argent.

# TABLE DES MATIÈRES.

## TOME XIII (4e SÉRIE).

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER EN 1867;

Par M. Bertin.

## REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

Par M. Wurtz.

---

## PLANCHES.

*Pl. I.* — Description de divers appareils de chimie.

*Pl. II.* — Recherches sur la densité de l'ozone.

*Pl. III.* — Mémoire sur la forme clinorhombique à laquelle on doit rapporter l'harmotome et la Wölhérite, d'après de nouvelles recherches sur la dispersion de leurs axes optiques.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TREIZIÈME (4e SÉRIE).

---

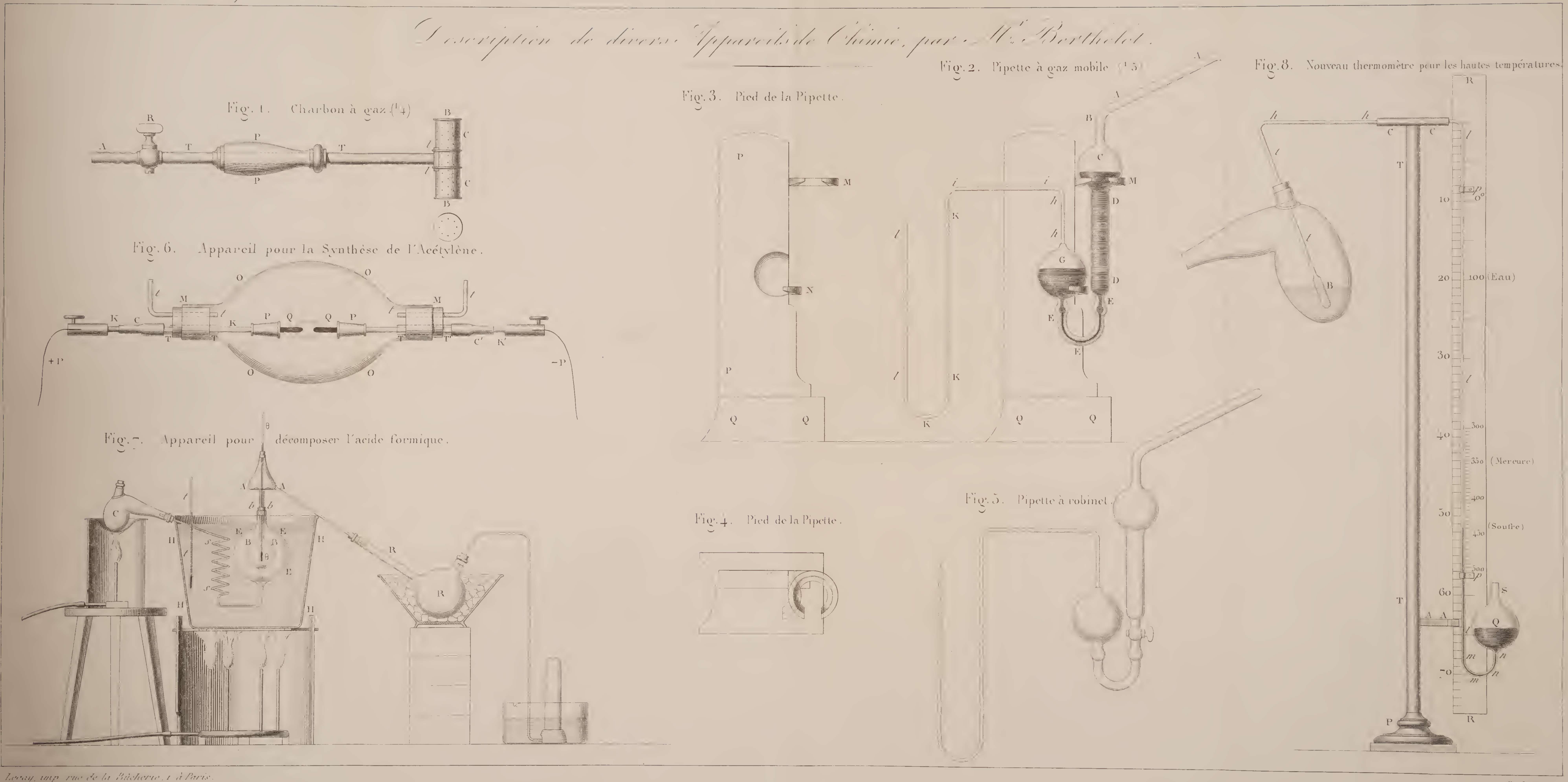
## *ERRATA.*

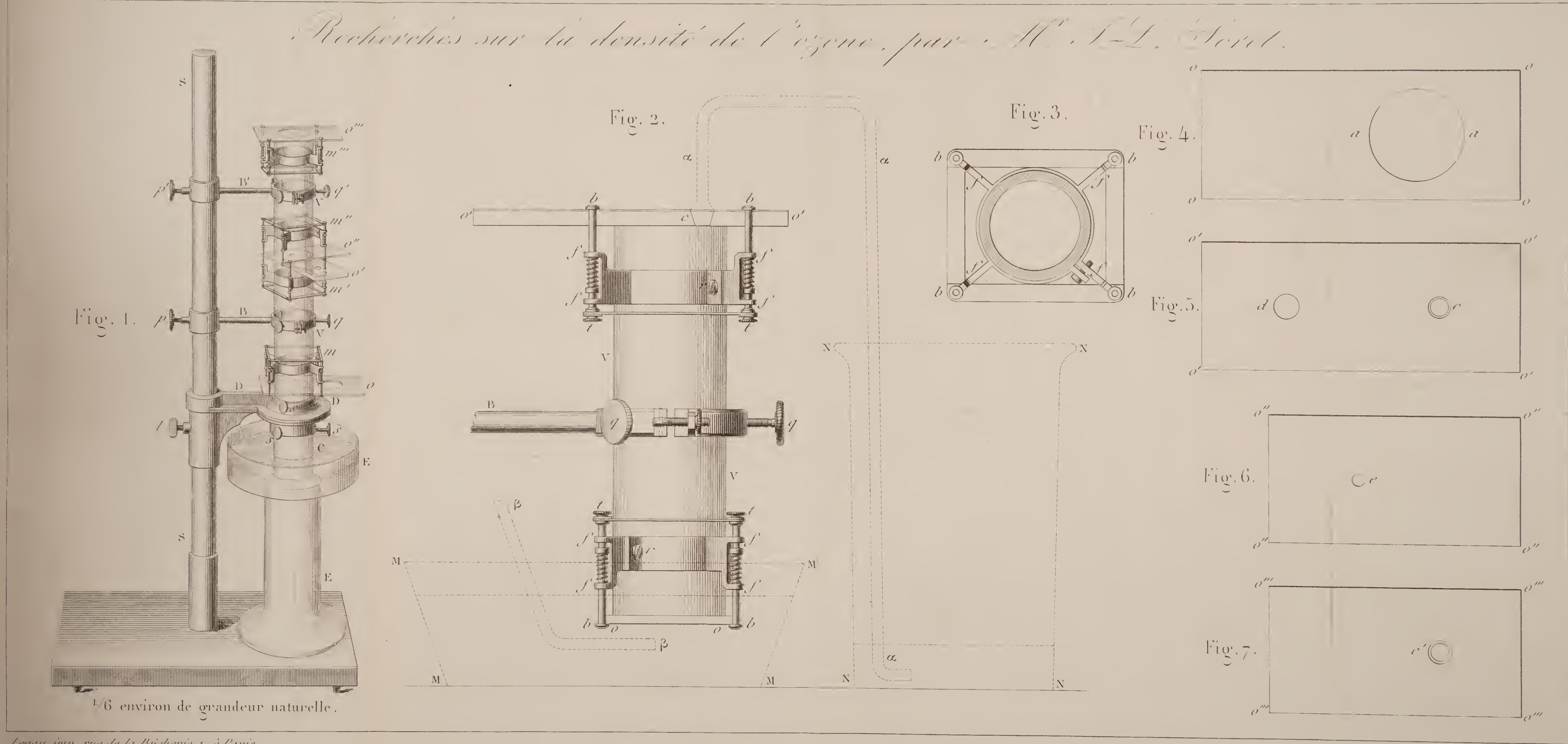
Page 106, ligne 10, *au lieu de* cuvé sur le filtre, *lisez* lavé sur le filtre.

Page 111, ligne 17, *au lieu de* des transformations de la nature de l'aliment, *lisez* des transformations dépendantes de la nature de l'aliment.

Page 380, lignes 7 et 8, supprimer les mots : *Envers exposé. — Endroit exposé.*

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


Description de divers Appareils de Chimie, par Mr. Berthelot.
Fig. 1. Charbon à gaz (1/4)
Fig. 2. Pipette à gaz mobile (1/5)
Fig. 3. Pied de la Pipette.
Fig. 4. Pied de la Pipette.
Fig. 5. Pipette à robinet.
Fig. 6. Appareil pour la Synthèse de l'Acétylène.
Fig. 7. Appareil pour décomposer l'acide formique.
Fig. 8. Nouveau thermomètre pour les hautes températures.
100 (Eau)
350 (Mercure)
(Soufre)
+P
-P




Legay imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris.
Dulos sc.

Mémoire sur la forme clinorhombique à laquelle on doit rapporter l'harmotome et la Wöhlérite, d'après de nouvelles recherches sur la dispersion de leurs axes optiques; par M. Des Cloizeaux.

